


REINHOLD FRITZMANN
PAPIER
CONTO-BÜCHER
LEDER-WAAREN
Berlin, Prinzenstrasse Nº 51

Jochmann
1868.

Michael B. Kring

Grundriss

der

unorganischen Chemie

gemäss

den neueren Ansichten.

Von

C. F. Rammelsberg,

Dr. und Professor an der Universität und der Gewerbeakademie zu Berlin.

Zweite unveränderte Auflage.

Berlin, 1867.

C. G. Lüderitz'sche Verlagsbuchhandlung.

A. Charisius.

Vorwort.

Auf dem Gebiet der organischen Chemie hat sich in der Neuzeit allmälig eine Reform der älteren Ansichten vollzogen, deren allgemeine Grundlagen das Gesammtgebiet der Wissenschaft umfassen. Wer mit dem Verfasser die Ueberzeugung theilt, dass in den modernen Anschauungen der Thatsachen ein wesentlicher Fortschritt enthalten ist, muss bedauern, dass es für den Anfänger keinen Leitfaden giebt, der die Elemente der unorganischen Chemie im Sinne jener neueren Ansichten enthält. Der vorliegende Grundriss versucht, diesem Mangel abzuhelfen, ohne sonst ein Verdienst zu beanspruchen. Ein Anhang stellt die Gesetze, Theorien und Ansichten der heutigen Chemie zusammen, insoweit sie für das unorganische Gebiet in Betracht kommen.

Berlin, im Mai 1867. C. R.

Inhalt.

Einleitung.

§. 1.

Chemie ist die Wissenschaft von den verschiedenen Arten der Materie auf der Erde; eine chemische Erscheinung ist eine solche, bei welcher die materielle Verschiedenheit der Körper hervortritt. Die Körper, aus welchen auf irgend eine Art wenigstens zwei materiell verschiedene Stoffe erhalten werden können, heifsen zusammengesetzte Körper, chemische Verbindungen; der Akt ihrer Trennung heifst chemische Zersetzung; diejenigen, welche aus solchen Zersetzungen hervorgehen, auf keine Art in materiell verschiedene Körper zerlegt werden können, heifsen einfache Körper, Elemente. Die Zahl der Elemente ändert sich je nach dem Stand der Wissenschaft, und beträgt jetzt 63.

Gegenstand der Chemie ist die Kenntnifs der Elemente und der Verbindungen, d. h. ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche unter sich in enger Verbindung stehen.

Die physikalischen Eigenschaften betreffen den Aggregatzustand, die Dichte, das optische, thermische, elektrische, magnetische Verhalten etc. Die chemischen Eigenschaften eines Körpers drücken sich in seinem Verhalten zu anderen, in seiner Bildung und Zersetzung aus.

§. 2.

Physikalische Eigenschaften.

Aggregatzustand. Viele Körper kennen wir gasförmig, flüssig und fest (Wasser, Schwefel, Quecksilber, Kohlensäure);

viele nur gasförmig und flüssig (Alkohol, Schwefelkohlenstoff); viele nur flüssig und fest (viele Metalle), manche nur gasförmig (permanente Gase, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd). Diese Kenntnifs hängt von unseren Hülfsmitteln ab. Ein fester Körper, welcher durch Wärme flüssig wird, heifst schmelzbar; die Temperatur, bei welcher dies geschieht, der Schmelzpunkt, ist bei den einzelnen sehr verschieden. Ein fester oder flüssiger Körper, welcher durch Wärme gasförmig wird, heifst flüchtig; die Temperatur, bei welcher dies geschieht, heisst bei flüssigen Körpern*) der Siedepunkt, und ist bei den einzelnen sehr verschieden. Viele Verbindungen zersetzen sich aber durch Erhitzen.

Wenn ein fester Körper flüssig, ein fester oder flüssiger gasförmig wird, so wird Wärme latent; im umgekehrten Fall wird Wärme frei.

Gasförmige Körper. Der Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen ist nur ein relativer; Dämpfe nennt man die leichter condensirbaren (coerciblen) Gase; für chemische Betrachtungen sind sie gleich. Expansivkraft (Spannung, Tension) der Gase heifst der Druck, welchen sie ausüben. Ihr Volum steht im umgekehrten Verhältnifs zur Dichte und zum Druck (Mariottesches Gesetz). Ihre Ausdehnung durch die Wärme ist bei allen gleich grofs. Diese Eigenschaften sind für den Chemiker sehr wichtig.

Flüssige Körper. Viele gasförmige und feste Körper werden in Berührung mit flüssigen (z. B. Wasser) gleichfalls flüssig; diese Erscheinung heifst Lösung oder Auflösung. Die Löslichkeit gasförmiger Körper in flüssigen nimmt mit steigender Temperatur ab, die der festen (z. B. der Salze) in der Regel zu.

Feste Körper. Die Masse der festen Körper ist entweder amorph, d. h. ohne regelrechte Anordnung der kleinsten Theilchen, ohne bestimmte äufsere und innere Form, oder krystallisirt. Ein krystallisirter Körper hat eine von seinen übrigen Eigenschaften abhängige bestimmte äufsere Form (Krystallform) und innere Struktur (Spaltbarkeit). Viele

*) Einige feste Körper gehen unter gewöhnlichem Druck sogleich in den Gaszustand über (Arsen, Quecksilberchlorür, Chlorammonium).

Körper kennt man nur amorph (Eiweisskörper, Gummi, Stärke), viele nur krystallisirt, viele in beiden Zuständen, womit alsdann wesentliche Unterschiede in den übrigen physikalischen Eigenschaften, selbst im chemischen Verhalten verbunden sind.

Krystallform. Jeder nicht amorphe Körper hat eine bestimmte Krystallform; ein krystallisirter Körper ist stets ein eigenthümlicher; schon deshalb ist die Kenntniſs der Krystallform sehr wichtig.

Ein Krystall wird von ebenen Flächen begrenzt, welche sich in Kanten und Ecken schneiden. Sind diese Flächen sämmtlich physikalisch gleichartig, so heiſst der Krystall eine einfache Form; sind sie physikalisch verschieden, so heiſst er eine Combination von zwei oder mehr einfachen Formen. Jeder Fläche entspricht am Krystall eine parallele; beide können in beliebigem Abstande von einander liegen, und werden immer nur als eine betrachtet. Eine Zone ist der Inbegriff aller Flächen eines Krystalls, welche sich in parallelen Kanten schneiden.

Eine einfache Form aus drei Flächen (mit den parallelen sechs), welche sich in einem Punkt (Ecke) schneiden, heiſst ein Hexaid. Es hat drei Zonen (Kantenrichtungen). Eine einfache Form aus vier Flächen (mit den parallelen acht), welche sich in einem Punkt schneiden, heiſst ein Oktaid. Es hat sechs Zonen.

Die Lage (Neigung) der Flächen gegen einander ist bei den Krystallen eines Körpers unveränderlich; die Gestalt der Flächen ist veränderlich, unwesentlich, durch den veränderlichen Abstand der Parallelflächen bedingt. Die natürlichen und künstlichen Krystalle sind unsymmetrisch; sie werden für die wissenschaftliche Betrachtung auf ideal symmetrische Formen zurückgeführt.

Die Gruppirung der zahlreichen Krystallformen ist durch das Gesetz der Symmetrie gegeben. An jedem Krystall sind je zwei einander gegenüberliegende Stellen gleich gebildet, d. h. die dort auftretenden Flächen und Kanten sind gleichartig. Denkt man sich den Krystall symmetrisch, d. h. die Flächen der einfachen Form, aus welcher er besteht, oder der verschiedenen einfachen Formen, die an ihm eine Combination bilden, von einem idealen Mittelpunkt gleich weit entfernt,

und zieht man in Gedanken eine Linie, welche die beiden entgegengesetzten Symmetriepunkte verbindet und durch den Mittelpunkt geht, so ist dies eine Axe (Linie gleicher Symmetrie).

Alle Krystalle, deren Symmetriepunkte so zahlreich sind, daſs sich drei rechtwinklige und gleiche (gleichwerthige) Axen denken lassen, bilden das reguläre System. Ist eine Axe verschieden von den beiden anderen, so gehört der Krystall zum viergliedrigen System; sind alle drei Axen verschiedenwerthig, so entsteht das zweigliedrige System. Sind die Axen nicht mehr durchgängig senkrecht auf einander, so sind sie auch immer ungleich (verschiedenwerthig); stehen zwei von ihnen senkrecht, die dritte senkrecht zur einen, schief zur anderen, so gehören die betreffenden Formen zum zwei- und eingliedrigen System; stehen alle drei Axen schief, so heiſst das System das eingliedrige. Endlich giebt es Krystalle, deren Symmetrieverhältnisse die Annahme von vier Axen erlauben, von denen drei gleichwerthige in einer Ebene liegen und sich unter 60° schneiden, während die vierte verschiedene senkrecht auf jenen steht; dieses System heiſst das sechsgliedrige (rhomboedrische).

Die äuſseren Symmetrieverhältnisse der Krystalle wiederholen sich in ihrer inneren Struktur, was die Zahl, Lage und den physikalischen Werth ihrer Spaltungsrichtungen betrifft. Sie stehen ferner mit dem optischen Verhalten in genauer Verbindung.

Die Axen und die durch sie gebildeten Ebenen (Axen- oder Coordinatenebenen) gewähren ein Mittel, die Lage jeder einzelnen Fläche eines Krystalls für sich und gegen die übrigen zu bestimmen. Diese Lage gegen die Axen bestimmt das Zeichen jeder Fläche. Alle Flächen der Krystalle eines und desselben Körpers, auf die Axen ihres Systems bezogen, schneiden dieselben in rationalen (und meist einfachen) Verhältnissen. Alle von solchen Flächen gebildeten Formen machen die Krystallreihe des Körpers aus.

Heteromorphie. Sehr viele Körper haben, so weit man sie kennt, nur eine Krystallreihe; nicht wenige aber haben deren zwei oder mehre, d. h. sie krystallisiren in zwei oder mehren Formen, deren Flächen entweder einem ver-

schiedenen Symmetriegesetz (Krystallsystem) angehören oder, wenn dies dasselbe ist, in den Axenverhältnissen irrational sind. Solche Körper heissen heteromorph (dimorph, trimorph etc.). Ein heteromorpher Körper ist natürlich in seinen verschiedenen Formen physikalisch verschieden (in Farbe, Härte, Dichte, optischem Verhalten etc.).

Isomorphie. Zwei oder mehrere chemisch (materiell) verschiedene Körper, einfache wie Verbindungen, können gleiche Krystallformen haben. Solche Körper heissen isomorph. In vielen Fällen sind isomorphe Verbindungen zugleich analog zusammengesetzt, in anderen sind sie nur von ähnlicher, in anderen von ganz verschiedener Zusammensetzung. In keinem Fall ist die chemische Natur der Grund oder die Ursache der Isomorphie. Isomorphe Körper von analoger oder ähnlicher Zusammensetzung haben die Eigenschaft, dass ihre Moleküle zusammen krystallisiren; diese Complexe heissen isomorphe Mischungen.

Optische Eigenschaften. Die amorphen und die regulär krystallisirten Körper sind einfach lichtbrechend, alle übrigen doppelbrechend. Die viergliedrigen und sechsgliedrigen sind optisch einaxig, d. h. die einzelne Krystallaxe (die von den übrigen verschiedene) ist zugleich die optische Axe oder diejenige Richtung, in welcher das Licht ungebrochen hindurchgeht. Die übrigen Krystalle sind optisch zweiaxig, d. h. sie haben zwei solcher Richtungen, welche zu den Krystallaxen gleichfalls in Beziehung stehen.

Volumgewicht. Das Verhältniss des Gewichts eines Körpers, oder seiner Masse, zu seinem Volum heisst Volumgewicht, V. G. (specifisches Gewicht). Die Volumgewichte sind die Gewichte gleicher Volume. Will man sie durch bestimmte Zahlen ausdrücken, so muss man das Gewicht eines Volums eines Körpers zur Einheit wählen.

Für die Gase ist der Wasserstoff, das leichteste Gas, die Einheit. Für flüssige und feste Körper wählt man das Wasser.

Thermische Eigenschaften. Alle Gase haben einen gleichen Ausdehnungscoefficienten. Gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Körper bedürfen zu ihrer Erwärmung um dieselbe Grösse sehr verschiedener Wärmemengen: sie haben

eine verschiedene Wärmecapacität. Setzt man die des Wassers = 1, so heisst die der übrigen ihre specifische Wärme. Dieselbe steht mit der chemischen Natur in einem bestimmten Zusammenhang.

Elektrolyse. Der elektrische Strom zersetzt unter günstigen Bedingungen jede chemische Verbindung, wobei die Bestandtheile derselben an den beiden Stellen, an welchen der Strom in den Körper eintritt (an den Polen), getrennt auftreten. Man nennt den am positiven Pol erscheinenden den elektronegativen, den am negativen Pol auftretenden den elektropositiven Bestandtheil der Verbindung.

§. 3.

Chemische Eigenschaften.

Die in Folge der Berührung chemisch verschiedener Körper eintretenden Veränderungen bestehen entweder in einer direkten Vereinigung (z. B. zwei Elemente) oder, was bei weitem am häufigsten eintritt, wenn ein einfacher Körper auf eine Verbindung, oder zwei Verbindungen auf einander wirken, in einem gegenseitigen Austausch gewisser Bestandtheile (Wechselzersetzung), bei welchem also Zersetzung und Verbindung gleichzeitig stattfinden. Jeder Vorgang dieser Art heisst ein chemischer Process. Sehr häufig ist er von einer Wärmeentwickelung, welche sich bis zum Erglühen der Körper steigern kann, begleitet; in solchem Fall heisst er Verbrennung.

Die chemische Wirkung der Körper auf einander erfolgt oft schon bei blosser Berührung (besonders flüssiger oder gasförmiger Körper), oft erst in höherer Temperatur (beim Erhitzen), zuweilen durch die Einwirkung des Lichts. Berührung, Wärme (elektrische Funken), Licht sind also ebensowohl die Ursache von chemischen Zersetzungen als von Verbindungen.

Die Ursache der Bildung und des Bestehens chemischer Verbindungen nennt man chemische Verwandtschaft (Affinität).

1. Gesetz der bestimmten Verbindungsverhältnisse (der chemischen Proportionen). Das Hauptkennzeichen einer chemischen Verbindung ist ihre unveränderliche Zusammensetzung. Wie eine Verbindung auch entstehen mag, immer

ist das Gewichtsverhältniss ihrer Bestandtheile das nämliche. Das Wasser enthält gegen 1 Gewichtstheil Wasserstoff immer genau 8 Th. Sauerstoff; das Kochsalz besteht unveränderlich aus 1 Th. Natrium und 1,5435 Th. Chlor.

Wenn ein Körper, wie Chlor, sich mit anderen Körpern verbindet, wie z. B. mit Wasserstoff, Kalium, Natrium, Calcium, Blei, Silber, so sind die Mengen der letzteren ganz verschieden, die auf eine und dieselbe Menge von jenem kommen. Dasselbe ist der Fall, wenn ein anderer Körper, wie Brom, oder Jod, oder Sauerstoff, oder Schwefel sich mit den genannten Körpern verbindet. Die Erfahrung hat folgende Verbindungsverhältnisse ergeben:

	100 Th. Chlor	100 Th. Brom	100 Th. Jod	100 Th. Sauerstoff	100 Th.*) Schwefel
		verbinden sich mit			
Wasserstoff	2,817	1,25	0,787	12,5	6,25
Kalium	110,14	48,75	30,71	487,5	243,75
Natrium	64,79	28,75	18,11	287,5	143,75
Calcium	56,34	25,0	15,75	250,0	125,0
Eisen	78,9	35,0	22,0	350,0	175,0
Kupfer	89,3	39,6	25,0	396,25	198,12
Quecksilber	281,7	125,0	78,75	1250,0	625,0
Blei	291,5	129,37	81,5	1293,7	646,85
Silber	304,2	135,0	85,0	1350,0	675,0

Die Zahlen der einen Reihe sind genau proportional denen der anderen Reihen. Z. B. die Zahlen für Wasserstoff und Kalium verhalten sich stets = 1 : 39; die von Kalium und Natrium = 1 : 1,7; die von Calcium und Quecksilber = 1 : 5 u. s. w.

Aber auch umgekehrt verbinden sich

	100 Th. Wasserstoff	100 Th. Kalium	100 Th. Natrium	100 Th. Eisen	100 Th.*) Silber
			mit		
Chlor	3550	91	154,35	126,8	32,87
Brom	8000	205	347,8	285,8	74,08
Jod	12700	325,6	552,2	453,6	117,6
Sauerstoff	800	20,5	34,8	28,6	7,4
Schwefel	1600	41,0	69,6	57,2	14,8

*) Die Zahl 100 ist willkürlich gewählt.

und auch hier zeigt sich die Proportionalität der Zahlen der einzelnen Reihen, da z. B. die für Chlor und Brom stets = 1 : 1,25, für Brom und Sauerstoff = 10 : 1, für Sauerstoff und Schwefel = 1 : 2 sind.

Das Verhältniss, in welchem sich verschiedene Körper mit einer und derselben Menge eines gegebenen verbinden, ist für ihre Verbindungen mit anderen Körpern dasselbe. Auf diesem Gesetz beruhen alle chemischen Processe. Wenn zwei Körper auf einander wirken, so erfolgt der Austausch der Bestandtheile stets in dem Verhältniss jener Zahlen.

Schwefelsaures Silber wird durch Kupfer zersetzt; das Silber scheidet sich aus, eine gewisse Menge Kupfer tritt an seine Stelle, und es entsteht schwefelsaures Kupfer. Für 85 Th. Silber treten 25 Th. Kupfer ein. (Verhältniss 3,4 : 1 = 304,2 : 89,3 = 135 : 39,6 = 1350: 396,25 = 675 : 198,12.)

Schwefelsaures Kupfer wird in gleicher Art durch Eisen zersetzt; dabei treten 28 Th. Eisen an die Stelle von 31,7 Th. Kupfer (78,9 : 89,3 u. s. w.).

Wenn Wasser (Wasserstoff und Sauerstoff) durch Chlor zersetzt wird, so treten 35,5 Th. Chlor an Stelle von 8 Th. Sauerstoff, und bilden mit dem 1 Th. Wasserstoff 36,5 Th. Chlorwasserstoff.

Wenn Schwefelkalium (100 Th. Kalium + 41 Th. Schwefel) durch Sauerstoff zersetzt wird, treten 20,5 Th. Sauerstoff an die Stelle von 41 Th. Schwefel.

Die angeführten Zahlen stellen die Verbindungsgewichte der betreffenden Körper dar. Da sie bei Körpern derselben Art diejenigen Mengen sind, nach welchen sich dieselben bei chemischen Zersetzungen austauschen, so heissen sie auch Aequivalente.

So sind die Aequivalente von Wasserstoff, Kalium, Natrium, Calcium, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Blei, Silber =

1 : 39 : 23 : 20 : 28 : 31,7 : 100 : 103,5 : 108.

Ebenso sind die Aequivalente von Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel =

35,5 : 80 : 127 : 8 : 16.

2. Gesetz der vielfachen Verbindungsverhältnisse (der multiplen Proportionen). Sehr häufig verbin-

den sich zwei Körper in mehreren Verhältnissen mit einander, aber die verschiedenen Verbindungen sind stets bestimmt verschiedene Körper. Hierbei herrscht das Gesetz: Bei gleicher Menge des einen Körpers stehen die Mengen des anderen in den verschiedenen Verbindungen in einem einfachen Verhältniss.

z. B. 7 Th. Eisen + 2 Th. Sauerstoff = Eisenoxydul
7 „ „ + 3 „ „ = Eisenoxyd.
Oder
1 Th. Sauerstoff + $3{,}5$ Th. Eisen = Eisenoxydul
1 „ „ + $2{,}33$ „ „ = Eisenoxyd.

Die Sauerstoffmengen verhalten sich = 2 : 3, die Eisenmengen im zweiten Fall = 3 : 2.

200 Th. Quecksilber + $35{,}5$ Th. Chlor = Quecksilberchlorür
200 „ „ + $71{,}0$ „ „ = Quecksilberchlorid.
Oder
$35{,}5$ Th. Chlor + 200 Th. Quecksilber = Quecksilberchlorür.
$35{,}5$ „ „ + 100 „ „ = Quecksilberchlorid.

Die Chlormengeu verhalten sich = 1 : 2, die Quecksilbermengen = 2 : 1.

7 Th. Stickstoff + 4 Th. Sauerstoff = Stickstoffoxydul
7 „ „ + 8 „ „ = Stickstoffoxyd
7 „ „ + 12 „ „ = Salpetrige Säure
7 „ „ + 16 „ „ = Untersalpetersäure
7 „ „ + 20 „ „ = Salpetersäure.
Oder
20 Th. Sauerstoff mit 35 — $17{,}5$ — $11{,}66$ — $8{,}75$ — 7 Th. Stickstoff.

Hier verhält sich der Sauerstoff = 1 : 2 : 3 : 4 : 5; der Stickstoff = $5 : \frac{5}{2} : \frac{5}{3} : \frac{5}{4} : 1$.

3. Gesetz der einfachen Gasvolume. Viele Körper verbinden sich im Gaszustande direkt oder indirekt mit einander, und bilden gasförmige Verbindungen, welche ihren Gaszustand bei gewöhnlicher Temperatur entweder behalten oder sich zu flüssigen oder festen Körpern verdichten.

Gasförmige Körper verbinden sich nach einfachen Raumverhältnissen.

Dieses höchst wichtige Gesetz werde durch folgende Beispiele erläutert:

1	Vol.	Chlor	+ 1	Vol.	Wasserstoff	= Chlorwasserstoff
1	„	Sauerstoff	+ 1	„	Stickstoff	= Stickstoffoxyd
1	„	Stickstoff	+ 1½	„	Sauerstoff	= Salpetrige Säure
1	„	Sauerstoff	+ 2	„	Wasserstoff	= Wasser
1	„	„	+ 2	„	Stickstoff	= Stickstoffoxydul
1	„	Stickstoff	+ 2	„	Sauerstoff	= Untersalpetersäure
1	„	„	+ 3	„	Wasserstoff	= Ammoniak.

Es verbindet sich also 1 Vol. eines Gases mit 1, 1½, 2, 3 Vol. eines anderen.

Da die Volumgewichte der einzelnen Gase die Gewichte gleicher Volume sind, so folgt aus der Volumzusammensetzung einer Verbindung zugleich das Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte.

Ist das Volumgewicht des Wasserstoffs = 1, so ist das vom

Chlor = 35,5
Sauerstoff = 16
Stickstoff = 14

folglich sind in

Chlorwasserstoff	1	Gth.	Wasserst.	+ 35,5	Gth.	Chlor	
Stickstoffoxyd	16	„	Sauerstoff	+ 14	„	Stickstoff	(8 + 7)
Salpetriger S.	24	„	„	+ 14	„	„	(12 + 7)
Wasser	2	„	Wasserst.	+ 16	„	Sauerstoff	(1 + 8)
Stickstoffoxydul	16	„	Sauerstoff	+ 28	„	Stickstoff	(4 + 7)
Untersalpeters.	32	„	„	+ 14	„	„	(16 + 7)
Ammoniak	3	„	Wasserst.	+ 14	„	„	

Die Volumgewichte gasförmiger Elemente sind also zugleich ihre Verbindungsgewichte.

Das Volum der entstehenden gasförmigen Verbindung wird durch Versuche gefunden, oder aus ihrem Volumgewicht (bei den coerciblen Gasen, den Dämpfen, auch Dampfdichte genannt) berechnet.

1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff verbinden sich zu zwei Vol. Chlorwasserstoffgas.

1	Vol.	Chlor	wiegt	= 35,5
1	„	Wasserstoff	„	= 1
2	„	Chlorwasserstoff		= 36,5
1	„	„	also	= 18,25

d. h. Chlorwasserstoffgas ist 18¼ mal schwerer als (ein gleiches Vol.) Wasserstoffgas.

1 Vol. Sauerstoff = 16
2 „ Wasserstoff = 2
18

Diese 18 Gth. Wasser nehmen in Gasform den Raum von zwei Vol. ein, wie einerseits der Versuch, andererseits die Rechnung lehrt, wenn man weiss, dass 1 Vol. Wasserdampf = 9 ist (9mal schwerer als Wasserstoff).

1 Vol. Stickstoff = 14
3 „ Wasserstoff = 3
17

bilden wiederum zwei Vol. Ammoniakgas, weil ein Vol. desselben = 8,5 ist.

Wenn sich also einfache gasförmige Körper mit einander verbinden, so ist das Vol. der gasförmigen Verbindung entweder gleich der Summe der Vol. ihrer Bestandtheile (z. B. Chlorwasserstoff), oder kleiner als diese (Wasser, Ammoniak); im letzteren Fall tritt eine Verdichtung ein, 1 Vol. + 2 Vol. = 2 Vol., 1 Vol. + 3 Vol. = 2 Vol. (Verdichtung auf $\frac{2}{3}$ oder $\frac{1}{2}$).

4. Theorie der Moleküle und Atome. Alle Gase, einfache wie zusammengesetzte, haben gewisse physikalische Eigenschaften gemein, insbesondere erleiden sie durch gleiche Temperaturänderungen und durch gleichen Druck gleiche Volumänderungen Dies führt zu dem Schluss, dass gleiche Volume aller Gase gleichviel materielle Theile enthalten.

Die für die Naturwissenschaften allein zulässige Vorstellung über das Wesen der Materie (oder der einzelnen Arten von Materie) ist die, dass sie aus gesonderten (discreten) kleinsten Theilchen besteht, die bei jedem Körper von gleicher Form und Grösse sind. Diese gleichartigen kleinsten Theile nennt man Moleküle (Massentheilchen). Sie können sich aus physikalischen Gründen nicht berühren, und müssen insbesondere in gasförmigen Körpern so weit von einander entfernt gedacht werden, dass ihre Masse gegen die Zwischenräume verschwindend klein ist.

Die neueren Ansichten über die Natur der Wärme (die mechanische Wärmetheorie), wonach die Wärme auf die Bewegung der Moleküle zurückgeführt wird, vereinigen sich mit den angeführten physikalischen Gesetzen zu der Hypothese:

Gleiche Volume aller Gase enthalten eine gleiche Anzahl von Moleküle.

Hieraus folgt, dass das Volumgewicht der Gase zugleich das Molekulargewicht der betreffenden Körper sei.

Wenn sich die Volumgewichte von Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor = 1 : 14 : 16 : $35{,}_5$ verhalten, so verhält sich auch das Gewicht des Moleküls dieser Körper wie diese Zahlen.

Und wenn sich die Volumgewichte von Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak = $36{,}_5$: 18 : 17 verhalten, so ist dies auch das Verhältniss des Gewichts von je einem Molekül dieser Verbindungen.

Ein Molekül Chlorwasserstoff, ein Molekül Wasser, ein Molekül Ammoniak sind nun zwar die kleinsten Mengen dieser Körper, allein sie bestehen, da sie zwei Elemente enthalten, nothwendig selbst wieder aus noch kleineren Theilchen. Die kleinsten Mengen einfacher Körper, die in Verbindungen enthalten sind, heissen Atome.

1 Vol. Wasserstoff, 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Chlorwasserstoff enthalten gleichviel Moleküle. Aber die Chlorwasserstoffmoleküle bestehen aus Chloratomen und Wasserstoffatomen.

Ein Molekül eines zusammengesetzten Gases enthält wenigstens zwei Atome, es kann aber auch 3, 4 ... n Atome enthalten.

1 Molekül Chlorwasserstoff, Stickstoffoxyd = 2 Atomen.
1 „ Wasser, Stickstoffoxydul, Untersalpetersäure = 3 At.
1 „ Ammoniak = 4 At.

Wir haben gesehen, dass:

1 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol.
1 „ + 2 „ = 2 „
1 „ + 3 „ = 2 „

Es ist also ganz allgemein ein Molekül einer gasförmigen Verbindung gleich zwei Volumen; das Gewicht dieser 2 Vol., das Molekulargewicht, ist also diejenige Menge eines Körpers, welche in Gasform den Raum von 2 Volumen Wasserstoff (Chlor etc.) einnimmt.

Angenommen, 1 Vol. Chlorwasserstoff enthalte 100 Moleküle, so enthält ein Vol. Wasserstoff gleichfalls 100, und

1 Vol. Chlor ebenso 100 Moleküle. Wenn nun 1 Mol. Chlorwasserstoff aus 1 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor besteht, und zugleich aus ½ Vol. Wasserstoff, und ½ Vol. Chlor entstanden ist, so muss ½ Vol. Wasserstoff 100 Wasserstoffatome, ½ Vol. Chlor 100 Chloratome enthalten, d. h. 1 Vol. Wasserstoff = 100 Mol. ist = 200 Atomen, und ebenso 1 Vol. Chlor = 100 Mol. ist = 200 Atomen. Mithin ist auch 1 Mol. Wasserstoff = 2 At., 1 Mol. Chlor = 2 At.

Aus anderweitigen physikalischen und chemischen Gründen ergiebt sich, dass auch das Molekül eines einfachen Körpers aus zwei Atomen besteht. Diese Atome sind die kleinsten Mengen des Körpers in seinen Verbindungen.

Also: Ein Molekül ist die kleinste Menge eines Körpers im freien Zustande; ein Atom ist die kleinste Menge eines Elements in dem Molekül seiner Verbindungen.

Da gleiche Volume einfacher Gase gleichviel Moleküle enthalten, ihre Volumgewichte also zugleich das Verhältniss ihrer Molekulargewichte ausdrücken, so drücken sie, wenn 1 Mol. = 2 At. ist, ebensowohl das Verhältniss ihrer Atomgewichte aus. Da ferner (S. 10) die Volumgewichte einfacher Gase zugleich die Verbindungsgewichte der Körper sind, so setzt man Verbindungsgewicht = Atomgewicht, und den Wasserstoff als Einheit derselben und der Volumgewichte. Die Molekulargewichte sind dann stets die doppelte Zahl.

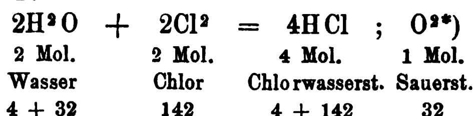
1 Vol. = 1 At.		1 Mol.
Wasserstoff	= 1	= 2
Stickstoff	= 14	= 28
Sauerstoff	= 16	= 32
Schwefel	= 32	= 64
Chlor	= 35,5	= 71
Brom	= 80	= 160
Jod	= 127	= 254

5. Symbole und Formeln. Die Atome der einfachen Körper bezeichnet man durch Symbole, die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen. Es ist z. B. 1 At. Wasserstoff (Hydrogenium) = H = 1, 1 At. Stickstoff (Nitrogenium) = N =

14, 1 At. Sauerstoff (Oxygenium) = O = 16 etc. Demnach ist 1 Mol. = 2 Atomen = 2H oder H^2, 2N = N^2, 2O = O^2 etc.

Die Combination der Symbole ergiebt die *chemische Formel* für das Molekül einer Verbindung. HCl = 1 Mol. = 36,5 Gth. Chlorwasserstoff, H^2O = 1 Mol. = 18 Th. Wasser; H^3N = 1 Mol. = 17 Th. Ammoniak etc.

Jeder chemische Process wird durch eine Gleichung ausgedrückt, z. B.



$2H^2O$	+	$2Cl^2$	=	4HCl	;	O^2*)
2 Mol.		2 Mol.		4 Mol.		1 Mol.
Wasser		Chlor		Chlorwasserst.		Sauerst.
4 + 32		142		4 + 142		32

6. *Bestimmung des Molekulargewichts.* Da das Molekulargewicht stets das doppelte Gasvolumgewicht ist, so lässt es sich bei allen Körpern leicht ermitteln, welche in Gasform erhalten werden können. Bei solchen ist daher die Bestimmung des Volumgewichts (der Dampfdichte) stets eine wichtige Aufgabe. Bei allen anderen Körgern, Elementen wie Verbindungen, ist das Molekulargewicht nur mit Hülfe der Atomgewichte zu berechnen.

7. *Bestimmung des Atomgewichts der nichtgasförmigen Elemente.* Wie wir sahen, ist das Verbindungsgewicht derjenigen Elemente, welche in Gasform bekannt sind, zugleich das Atomgewicht. Unter der Annahme, dies gelte für alle Elemente, hat man deren Verbindungsgewichte zugleich als Atomgewichte angenommen, was die Vorstellung in sich schliesst, dass die Volumgewichte dieser Elemente, wenn sie gasförmig erhalten werden könnten, dieselben Grössen seien.

Durch genaue Versuche weiss man, dass 35,5 Theile Chlor sich verbinden mit

1	Theil	Wasserstoff
23	„	Natrium
39	„	Kalium
108	„	Silber,

---

*) Man gestattet sich häufig, die Hälften in Ansatz zu bringen. — $H^2O + Cl^2 = 2HCl$; O, obwohl die kleinste Menge des frei werdenden Sauerstoffs 1 Mol. = O^2 ist.

weshalb man Na = Natrium = 23, K = Kalium = 39, Ag = Silber (Argentum) = 108 als die Atomgewichte dieser Körper betrachtet (d. h. 1 Vol. Natriumgas würde 23mal, 1 Vol. Silbergas 108mal schwerer als 1 Vol. Wasserstoffgas sein).

1 At. = 16 Th. Sauerstoff verbinden sich mit

24 Th. Magnesium
40 „ Calcium
207 „ Blei,

weshalb Mg = 24, Ca = 40, Pb (Blei = Plumbum) = 207 die Atomgewichte dieser Körper sind.

8. Eine wichtige Controle für die Atomgewichtsgrösse liegt in der specifischen Wärme (S. 6) der festen Elemente. Ihre specifische Wärme verhält sich umgekehrt wie ihre Atomgewichte; oder: das Produkt ans beiden ist eine constante Zahl; oder: die festen Elemente, im Verhältniss ihrer Atomgewichte genommen, bedürfen für gleiche Temperaturveränderungen gleicher Wärmemengen (Gesetz von Dulong und Petit).

9. Werthigkeit der Elemente. Manche Elemente verbinden sich mit einander stets und ausschliesslich zu je einem Atom. So z. B. Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Kalium, Natrium, Silber. (K Cl = Chlorkalium, Na Cl = Chlornatrium, Ag Cl = Chlorsilber.) Andere haben die Eigenschaft, dass ein Atom von ihnen sich stets mit zwei Atomen jener ersten verbindet. So z. B. Sauerstoff, Schwefel (S), Blei, Calcium, Magnesium, ($H^2 O$ = Wasser, $H^2 S$ = Schwefelwasserstoff, $K^2 O$ = Kali, $Ag^2 O$ = Silberoxyd, $K^2 S$ = Schwefelkalium, $Ag^2 S$ = Schwefelsilber, $CaCl^2$ = Chlorcalcium, $MgBr^2$ = Brommagnesium, PbJ^2 = Jodblei).

Andere wiederum sind der Art, dass ein Atom von ihnen sich stets mit drei Atomen der erstgenannten verbindet. So z. B. Stickstoff, Phosphor (P), Arsen (As), Antimon (Sb) ($H^3 N$ = Ammoniak, $H^3 P$ = Phosphorwasserstoff, $H^3 As$ = Arsenwasserstoff, $Cl^3 P$ = Chlorphosphor, $Na^3 N$ = Natriumnitrid, $Cl^3 Sb$ = Chlorantimon).

Wieder andere Elemente giebt es, von denen ein At. stets vier At. der erstgenannten zur Verbindung fordert, wie z. B. Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Zinn (Sn). ($H^4 C$ = Sumpfgas, $Cl^4 Si$ = Chlorsilicium, $J^4 Sn$ = Jodzinn.)

Das Studium der einzelnen Elemente lehrt, dass es auch solche giebt, von welchen ein At. fünf oder sechs At. der erstgenannten zur Verbindung erfordert.

Demgemäss nennt man die Atome der Elemente oder diese selbst ein-, zwei-, drei-, vierwerthig, und bezeichnet dies bei den mehrwerthigen, wenn nöthig, durch über das Symbol gesetzte Zahlen:

Zweiwerthig: $\overset{\prime\prime}{O}$, $\overset{\prime\prime}{S}$, $\overset{\prime\prime}{Ca}$, $\overset{\prime\prime}{Mg}$, $\overset{\prime\prime}{Pb}$
Dreiwerthig: $\overset{\prime\prime\prime}{N}$, $\overset{\prime\prime\prime}{P}$, $\overset{\prime\prime\prime}{As}$, $\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$
Vierwerthig: $\overset{IV}{C}$, $\overset{IV}{Si}$, $\overset{IV}{Sn}$.

Das Maass für die Werthigkeit der Elemente geben die einwerthigen. Man hat auch hier das Wasserstoffatom insbesondere als die Einheit angenommen und sagt, es stelle, gleich dem Atom des Chlors, Kaliums etc., eine Verwandtschaftseinheit (V. E.) vor, während das Atom der zweiwerthigen Elemente deren zwei, das der dreiwerthigen drei V. E. vorstellen u. s. w.

10. Radikale. Man nennt wohl die elementaren Atome öfters Radikale, überträgt diesen Namen jedoch insbesondere auf Atomcomplexe, welche bei Zersetzungen die Eigenschaft der elementaren Atome zeigen, sich gegenseitig oder gegen jene auszutauschen (zusammengesetzte Radikale).

K·CN = Cyankalium; CN = 1 At. Kohlenstoff + 1 At. Stickstoff = Cyan.

$NH^4 \cdot Cl$ = Chlorammonium; NH^4 = Ammonium.

Solche zusammengesetzte Radikale giebt es in organischen und unorganischen Verbindungen. Viele sind darstellbar (Cyan), viele nicht, weil sie durch die zu ihrer Isolirung angewandten Reaktionen sich zersetzen.

Auch die Radikale sind ein- oder mehrwerthig. CN und NH^4 sind einwerthig; SO^2, das Radikal der Schwefelsäure, ist zweiwerthig; PO, das Radikal der Phosphorsäure, ist dreiwerthig u. s. w.

11. Gesetz der Substitution (Aequivalenz). Jede beständige chemische Verbindung ist eine gesättigte, d. h. die Anziehungen oder V. E. der einzelnen Atome in ihrem Molekül sind befriedigt, stehen im Gleichgewicht. Soll dieser Zustand erhalten bleiben, so müssen bei Zersetzungen die

austretenden Atome durch andere in der Art ersetzt werden, dass die Zahl der V. E. dieselbe bleibt. Ein einwerthiges Atom wird durch ein einwerthiges, ein n werthiges durch ein n werthiges ersetzt; ebenso ein zweiwerthiges durch zwei einwerthige, ein dreiwerthiges durch drei einwerthige oder durch ein zweiwerthiges und ein einwerthiges u. s. w.

Bei chemischen Zersetzungen und Verbindungen ersetzen sich die Bestandtheile in dem Verhältniss gleicher Verwandtschaftseinheiten. In diesem Verhältniss sind sie aequivalent.

Aequivalent sind daher je 1 Atom der einwerthigen Körper unter sich; ebenso die der n werthigen unter sich. Ferner $\overset{II}{R} = R^2$, $\overset{III}{R} = R^3 = \overset{II}{R} + R$, $\overset{IV}{R} = R^4 = \overset{II}{R}^2 = \overset{III}{R} + R$ u. s. w. — 1 At. Chlor ist aequivalent 1 At. Wasserstoff; 1 At. Sauerstoff ist aequivalent 2 At. Wasserstoff; 1 At. Stickstoff ist aequivalent 3 At. Wasserstoff.

Wir sahen (S. 8), in welchem Gewichtsverhältniss gewisse Elemente aequivalent sind. Vergleichen wir diese Verhältnisse mit den Atomgewichten, so haben wir:

Aequivalent sind:		1 Atom
Wasserstoff	1 Th.	H = 1
Kalium	39	K = 39
Natrium	23	Na = 23
Calcium	20	Ca = 40
Eisen	28	Fe = 56
Kupfer	31,7	Cu = 63,4
Quecksilber	100	Hg = 200
Blei	103,5	Pb = 207
Silber	108	Ag = 108
Ferner:		
Chlor	35,5	Cl = 35,5
Brom	80	Br = 80
Jod	127	J = 127
Sauerstoff	8	O = 16
Schwefel	16	S = 32

Diese Zahlen lehren, dass 1 At. Ca, Fe, Cu, Hg, Pb, O, S aequivalent 2 At. H, K, Na, Ag, Cl, Br, J ist.

Die Aequivalenz (der Substitutionswerth) eines Körpers hängt also von dem mit ihm in Wechselwirkung tretenden ab.

12. Typen. Die einfachsten und darum häufigsten Atomcombinationen sind diejenigen aus 1 At. und 1 At., 1 und 2, 1 und 3, 1 und 4 Atomen. Zu den wichtigsten gehören die Wasserstoffverbindungen:

HCl = Chlorwasserstoff,
H^2O = Wasser,
H^3N = Ammoniak,
H^4C = Sumpfgas.

Es sind also Verbindungen von 1 At. eines 1, 2, 3, 4-werthigen Elements mit 1, 2, 3, 4 At. Wasserstoff. Sie können als die Vorbilder aller anderen Verbindungen betrachtet werden, und heissen darum typische Verbindungen.

Der Typus Chlorwasserstoff umfasst alle Verbindungen, deren Molekül aus je einem Atom eines einwerthigen Elements besteht. Man kann ihn auch den Typus Wasserstoff oder den Typus Chlor nennen, weil 1 Mol. Wasserstoff = HH, 1 Mol. Chlor = ClCl ist.

Der Typus Wasser bezeichnet alle Verbindungen, deren Molekül aus 1 At. eines zweiwerthigen Elements und 2 At. eines einwerthigen oder 1 At. eines zweiwerthigen besteht. H^2S, K^2O, Na^2O, K^2S, Na^2S, CaO, CaS, PbO, PbS, $CaCl^2$, $PbCl^2$.

Der Typus Ammoniak umfasst alle Verbindungen, deren Molekül aus 1 At. eines dreiwerthigen Elements und 3 At. eines einwerthigen, oder statt ihrer 1 At. eines zweiwerthigen und 1 At. eines einwerthigen besteht. H^3P, Cl^3P, K^3N, Ag^3Sb, Cl^3Sb.

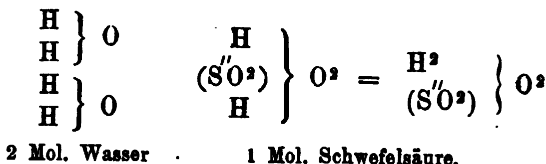
Der Typus Sumpfgas bezeichnet alle Verbindungen, deren Molekül 1 vierwerthiges At. enthält, dem 4 einwerthige oder 2 zweiwerthige etc. gegenüberstehen. $SiCl^4$, SiO^2, $SnCl^4$, SnO^2, $PtCl^4$.

Körper von demselben Typus haben nicht nothwendig ähnliche physikalische Eigenschaften, wohl aber haben sie ähnliche Reaktionen.

Verdichtete Typen. Wenn auf Wasser oder auf eine Verbindung vom Typus Wasser ein zweiwerthiges Radikal wirkt, so geschieht dies sehr oft so, dass 2 Mol. jener in Wirkung treten, aus deren jedem 1 At. Wasserstoff durch das Radikal abgeschieden wird. Indem sich dasselbe an die

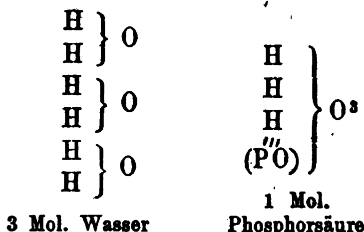
Stelle der Wasserstoffhälften beider Moleküle setzt, vereinigt es dieselben zu einem einzigen. Dies ist ein verdichtetes Molekül vom Typus Wasser.

Z. B. das Radikal der Schwefelsäure, SO^2, ist zweiwerthig; es wirkt auf $2H^2O$:



Man sagt deshalb: Schwefelsäure ist vom zweifachen Typus Wasser; 1 Mol. Schwefelsäure ist = 2 Mol. Wasser, deren Wasserstoff zur Hälfte durch SO^2 ersetzt ist.

Ein dreiwerthiges Radikal vereinigt in gleicher Art drei Mol. Wasser. Ein solches ist z. B. PO (Radikal der Phosphorsäure).



Dieselbe Erscheinung kann natürlich beim Typus Ammoniak u. s. w. stattfinden.

13. Isomerie. Wenn ein Körper, ein einfacher oder zusammengesetzter, einmal amorph, einmal krystallisirt ist, so sind seine physikalischen Eigenschaften verschieden (S. 3). Wenn ein krystallisirter Körper heteromorph ist (S. 5), so findet dasselbe statt.

Es giebt einfache gasförmige Körper, welche verschiedene Zustände (Modifikationen) zeigen, in denen sie nicht blos verschiedene physikalische Eigenschaften haben, sondern auch in ihrem chemischen Verhalten sehr verschieden sind. (Vgl. Sauerstoff, aktiven und inaktiven.) Diese Erscheinung nennt man Allotropie (allotropische Zustände). Der Grund ist nur hypothetisch zu erklären.

Es giebt flüssige Verbindungen in zwei Zuständen; in

dem einen drehen sie die Polarisationsebene des Lichts, in dem andern nicht (Optisch aktive und inaktive Körper).

Es giebt ferner krystallisirte Körper, welche enantiomorph sind, d. h. ihre Formen, aus Hälften oder Vierteln der ursprünglichen bestehend (hemiedrisch oder tetartoedrisch), verhalten sich wie rechts und links; sie zeigen Circularpolarisation entgegengesetzter Art (Quarz, chlorsaures Natron, Rechts- und Links-Weinsäure).

Alle solche Unterschiede müssen Folge von Verschiedenheiten in der Lagerung der Moleküle sein.

Isomer im engeren Sinne nennt man solche (meist flüssige) Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften haben, was auf eine verschiedene Stellung der Atome in ihren Molekülen hindeutet. Sie sind unter den organischen Verbindungen sehr zahlreich.

Polymer heissen solche Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung ein verschiedenes Molekulargewicht (verschiedene Dampfdichte) haben; sie zeigen verschiedene, wiewohl ähnliche Eigenschaften. Am zahlreichsten sind sie unter den Kohlenwasserstoffen. Sie gehören demselben Typus, jedoch im mehr oder weniger verdichteten Zustande an. Auch bei den unorganischen Verbindungen kommen sie vor. (S. Säuren und Basen.)

Klassifikation.

14. Die Elemente und deren Verbindungen bilden die Grundlage jedes chemischen Systems. (Die Kohlenstoffverbindungen heissen organische; sie werden hier zunächst nicht in Betracht gezogen.)

Die Eintheilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle ist für die Chemie unbrauchbar, weil sie nicht auf das chemische Verhalten gegründet ist, und ein Element, je nach seinen Zuständen, in physikalischer Beziehung bald ein Metall (metallglänzend, Wärme und Elektricität leitend) ist, bald nicht.

Die Werthigkeit der Elemente ist ein besseres Princip ihrer Anordnung, und es würden demnach folgende Gruppen existiren, deren Gliedern das Symbol und das Atomgewicht beigesetzt ist.

Einwerthige.

Wasserstoff	H = 1	Lithium	Li = 7
Fluor	Fl = 19	Natrium	Na = 23
Chlor	Cl = 35,5	Kalium	K = 39
Brom	Br = 80	Rubidium	Rb = 85,5
Jod	J = 127	Cäsium	Cs = 133
		Silber	Ag = 108

Zweiwerthige.

Sauerstoff	O = 16	Blei	Pb = 207
Schwefel	S = 32	Uran	U = 120
Selen	Se = 79	Chrom	Cr = 52
Tellur	Te = 128	Aluminium	Al = 27,3
Quecksilber	Hg = 200	Beryllium	Be = 9,33
Kupfer	Cu = 63,4	Cer	Ce = 92
Zink	Zn = 65	Lanthan	La
Mangan	Mn = 55	Didym	Di = 96
Eisen	Fe = 56	Magnesium	Mg = 24
Nickel	Ni = 58	Calcium	Ca = 40
Kobalt	Co = 59	Strontium	Sr = 88
Kadmium	Cd = 112	Baryum	Ba = 137

Dreiwerthige.

Bor	B = 11	Antimon	Sb = 120 (122)
Stickstoff	N = 14	Wismuth	Bi = 208
Phosphor	P = 31	Gold	Au = 196
Arsen	As = 75		

Vierwerthige.

Kohlenstoff	C = 12	Platin	Pt = 198
Silicium	Si = 28	Palladium	Pd
Titan	Ti = 48	Iridium	Ir
Zirkonium	Zr = 90	Rhodium	Rh
Thorium	Th = 230 (?)	Osmium	Os
Zinn	Sn = 118	Ruthenium	Ru

Fünfwerthige.

Tantal	Ta	Niob	Nb

Sechswerthige.

Molybdän	Mo = 92	Vanadin	V = 137 (?)
Wolfram	W = 184		

Obgleich diese Anordnung bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft für den Zweck eines Lehrbuchs und des ersten Unterrichts nicht ganz geeignet scheint, weil die Werthigkeit vieler Elemente keine absolute Grösse, auch bei manchen überhaupt noch zweifelhaft ist, so liegt sie doch gewissermassen der von uns benutzten zum Grunde.

Die wichtigsten Klassen der chemischen Verbindungen.

Säuren, Basen, Salze.

15. Das Molekül einer Verbindung enthält 2 oder mehr Elementaratome; diese Zahl ist indessen ohne Belang.

Der chemische Charakter einer Verbindung wird durch die Natur der Elemente bestimmt. In dieser Beziehung treten vor allen drei Arten von Verbindungen hervor; die einen haben einen sauren Geschmack und saure Reaktion gegen Pflanzenfarben (verwandeln z. B. das blaue Lakmuspigment in roth) — Säuren; die anderen haben (wenigstens oft) einen alkalischen (laugenhaften) Geschmack und alkalische Reaktion (verwandeln das rothe Lakmuspigment in blau) — Basen; die dritten, entstehend aus der gegenseitigen Wirkung der Säuren auf die Basen, haben weder saure noch alkalische Reaktion, sind (wenigstens oft) neutral, schmecken salzig — Salze. Säuren, Basen und Salze sind weitaus die wichtigsten Verbindungen, allein ihr Begriff ist schärfer zu fassen, als eben geschehen.

Eine Säure ist eine Verbindung von Wasserstoff mit einem einfachen oder zusammengesetzten elektronegativen Radikal ($\bar{R}$).

Einfache elektronegative Radikale (einfache Säureradikale) sind:

Cl, Br, J, Fl.
S, Se, Te.
N, P, As, Sb, B, Au.
C, Si, Sn, Ti, Zr, Th.
Mo, W, V, Cr. Pt etc.

Von diesen einfachen Radikalen treten Cl, Br, J, Fl für sich mit dem Wasserstoff zu Säuren zusammen. Die übrigen sind entweder mit Sauerstoff oder mit Schwefel zu zusammengesetzten Radikalen verbunden, woraus hervorgeht,

dass die Säuren mit zusammengesetztem Radikal theils Oxysäuren (Sauerstoffsäuren), theils Sulfosäuren sind.

Oxysäuren. Sulfosäuren.


$H^n\bar{R}O^m$


$H^n\bar{R}S^m$

Eine Basis ist eine Verbindung von Wasserstoff mit einem zusammengesetzten elektropositiven Radikal ($\overset{+}{R}$).

Die Elemente der Basisradikale gehören ausschliesslich zu den sogenannten Metallen: K, Na, Li, Am, Ba, Sr, Ca, Mg, Ag, Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Al, etc. Sie sind gleichfalls entweder mit Sauerstoff oder mit Schwefel zu zusammengesetzten Radikalen verbunden (Basisradikale). Hiernach giebt es zwei Klassen von Basen: Oxybasen (Sauerstoffbasen) und Sulfobasen.

Jede Basis enthält gleichviel Atome Wasserstoff und Sauerstoff (Schwefel), sie hat die allgemeine Formel

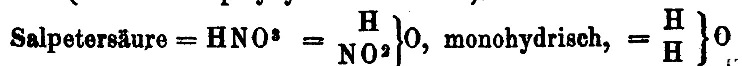

$H^n\overset{+}{R}O^n$ oder $H^n\overset{+}{R}S^n$,

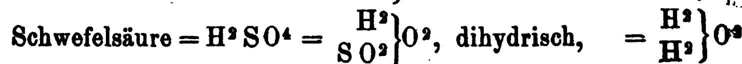
sie kann also als


$\overset{+}{R}H^nO^n$ oder $\overset{+}{R}H^nS^n$

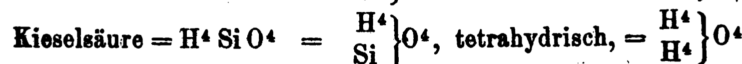
betrachtet werden.

Die Säuren mit einfachem Radikal sind vom Typus Chlorwasserstoff (oder Wasserstoff oder Chlor). Die Oxysäuren mit zusammengesetztem Radikal sind vom Typus Wasser. Eine solche Säure ist Wasser, dessen Wasserstoff zur Hälfte durch ein (einfaches oder zusammengesetztes) Radikal ersetzt ist. Diese Säuren enthalten 1, 2, 3, 4 At. Wasserstoff, je nachdem ihr Molekül 1, 2, 3, 4 Mol. Wasser entspricht.*) Sie heissen danach mono-, di-, tri-, tetrahydrische Säuren (mono- und polyhydrische Säuren).


Salpetersäure $= HNO^3 = \left.\begin{matrix}H\\NO^2\end{matrix}\right\}O$, monohydrisch, $= \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$


Schwefelsäure $= H^2SO^4 = \left.\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2$, dihydrisch, $= \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$


Phosphorsäure $= H^3PO^4 = \left.\begin{matrix}H^3\\PO\end{matrix}\right\}O^3$, trihydrisch, $= \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$


Kieselsäure $= H^4SiO^4 = \left.\begin{matrix}H^4\\Si\end{matrix}\right\}O^4$, tetrahydrisch, $= \left.\begin{matrix}H^4\\H^4\end{matrix}\right\}O^4$

Das den Wasserstoff ersetzende Radikal, einfach oder

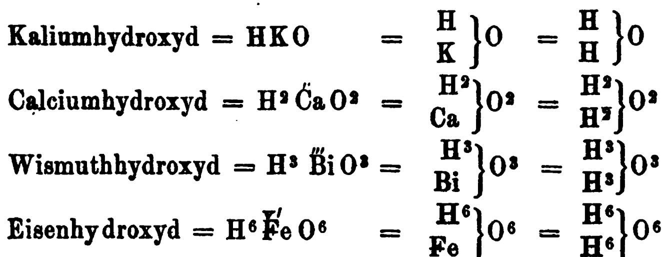
*) Diese Regel ist nicht ohne Ausnahmen.

sauerstoffhaltig, ist danach 1, 2, 3, 4werthig. NO^2 ist einwerthig, SO^2 zweiwerthig, PO dreiwerthig, Si vierwerthig.

Da es auch Oxysäuren giebt, welche in diesem Radikal Wasserstoff enthalten (einige unorganische, viele organische Säuren), so nennt man den Wasserstoff, welcher den Charakter der Säure als einer monohydrischen etc. bestimmt (der durch $\overset{+}{R}$ ersetzbar ist) den typischen Wasserstoff.

Von den Sulfosäuren gilt Analoges. Sie sind vom Typus Wasser oder Schwefelwasserstoff.

Die Basen (Hydroxyde) sind gleichfalls vom Typus Wasser; sie sind gleichsam Wasser, dessen Wasserstoff zur Hälfte durch ein einfaches elektropositives Radikal (Metall) ersetzt ist. Je nach der Zahl der Wasserstoffatome in ihrem Molekül, d. h. je nach der Zahl der Wassermoleküle, denen sie entsprechen, sind sie ebenfalls mono-, di-, tri-, hexahydrische Basen (mono- und polyhydrische Basen).



Kaliumhydroxyd $= \mathrm{HKO} = \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$

Calciumhydroxyd $= \mathrm{H^2\overset{''}{Ca}O^2} = \left.\begin{matrix}\mathrm{H^2}\\ \mathrm{Ca}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} = \left.\begin{matrix}\mathrm{H^2}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}$

Wismuthhydroxyd $= \mathrm{H^3\overset{'''}{Bi}O^3} = \left.\begin{matrix}\mathrm{H^3}\\ \mathrm{Bi}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3} = \left.\begin{matrix}\mathrm{H^3}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3}$

Eisenhydroxyd $= \mathrm{H^6\overset{VI}{Fe}O^6} = \left.\begin{matrix}\mathrm{H^6}\\ \mathrm{Fe}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^6} = \left.\begin{matrix}\mathrm{H^6}\\ \mathrm{H^6}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^6}$

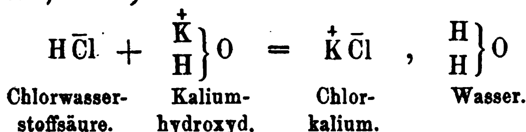
Wenn eine Säure auf eine Basis wirkt, so tritt das Radikal der Basis an die Stelle des Wasserstoffs der Säure (oder das Radikal der Säure an die Stelle des Wasserstoffs der Basis), und der Wasserstoff geht mit Sauerstoff zu Wasser zusammen. Das neue Molekül heisst ein Salz. Eine Säure und eine Basis setzen sich mithin zu einem Salz und Wasser um.

Bei Bildung eines Salzes wirken Säure und Basis in dem Verhältniss auf einander, dass beide gleichviel Wasserstoff enthalten.

Ein Salz ist eine Verbindung eines elektropositiven Elements (Metalls) mit einem elektronegativen einfachen oder zusammengesetzten Radikal.

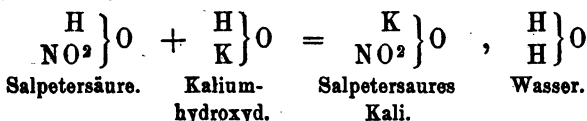
Säuren mit einfachem Radikal geben Haloidsalze; sie

sind gleich den Säuren vom Typus Chlorwasserstoff (oder Wasserstoff, Chlor).



Säuren mit zusammengesetztem Radikal geben Oxysalze (Sauerstoffsalze) oder Sulfosalze (Schwefelsalze); jene entstehen aus Oxysäuren und Oxybasen, diese aus Sulfosäuren und Sulfobasen.

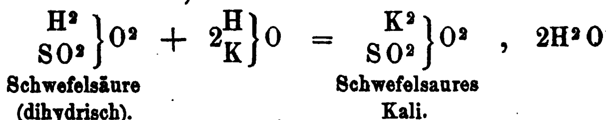
Jedes Oxysalz ist vom Typus Wasser, entsprechend einem oder mehreren Mol. desselben, je nach der Natur der Säure und der Basis.

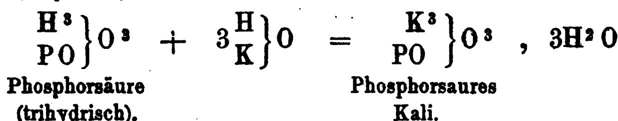


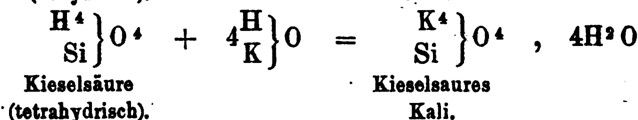
(monohydrisch) (monohydrisch)

Das salpetersaure Kali entspricht einem Mol. Wasser.

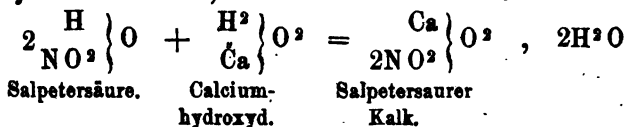
Eine polyhydrische Säure reagirt auf n Moleküle einer monohydrischen Basis; eine dihydrische auf zwei, eine trihydrische auf drei etc., um ein Salz zu bilden.

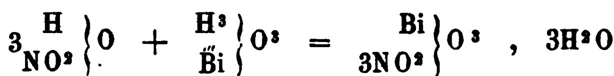






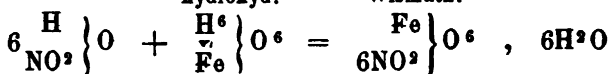
Eine polyhydrische Basis reagirt auf n Moleküle einer monohydrischen Säure, um ein Salz zu bilden.





$$3\left.\begin{matrix}H\\NO^2\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H^3\\\overset{'''}{Bi}\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}Bi\\3NO^2\end{matrix}\right\}O^3 , \quad 3H^2O$$

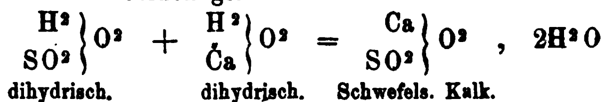
Wismuth-hydroxyd. — Salpetersaures Wismuth.



$$6\left.\begin{matrix}H\\NO^2\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H^6\\\overset{vi}{Fe}\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}Fe\\6NO^2\end{matrix}\right\}O^6 , \quad 6H^2O$$

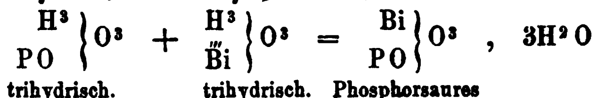
Eisen-hydroxyd. — Salpetersaures Eisenoxyd.

Eine polyhydrische Säure bildet in dem Verhältniss mit einer polyhydrischen Basis ein Salz, dass die Zahl der Wasserstoffatome in beiden gleich ist.



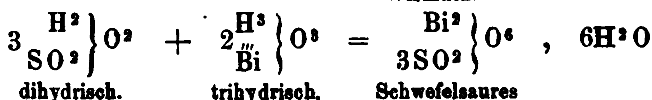
$$\left.\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H^2\\\overset{\prime\prime}{Ca}\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Ca\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 , \quad 2H^2O$$

dihydrisch. — dihydrisch. — Schwefels. Kalk.



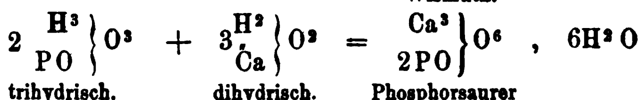
$$\left.\begin{matrix}H^3\\PO\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H^3\\\overset{'''}{Bi}\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}Bi\\PO\end{matrix}\right\}O^3 , \quad 3H^2O$$

trihydrisch. — trihydrisch. — Phosphorsaures Wismuth.



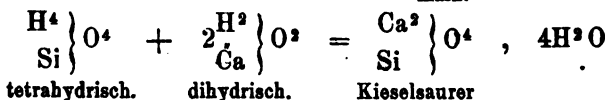
$$3\left.\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left.\begin{matrix}H^3\\\overset{'''}{Bi}\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}Bi^2\\3SO^2\end{matrix}\right\}O^6 , \quad 6H^2O$$

dihydrisch. — trihydrisch. — Schwefelsaures Wismuth.



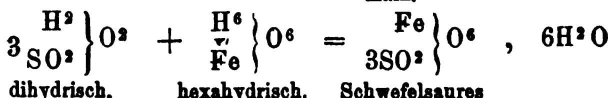
$$2\left.\begin{matrix}H^3\\PO\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left.\begin{matrix}H^2\\\overset{\prime\prime}{Ca}\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Ca^3\\2PO\end{matrix}\right\}O^6 , \quad 6H^2O$$

trihydrisch. — dihydrisch. — Phosphorsaurer Kalk.



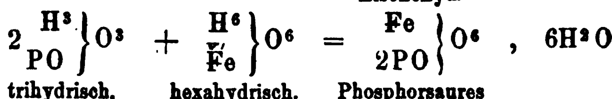
$$\left.\begin{matrix}H^4\\Si\end{matrix}\right\}O^4 + 2\left.\begin{matrix}H^2\\\overset{\prime\prime}{Ca}\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Ca^2\\Si\end{matrix}\right\}O^4 , \quad 4H^2O$$

tetrahydrisch. — dihydrisch. — Kieselsaurer Kalk.



$$3\left.\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H^6\\\overset{vi}{Fe}\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}Fe\\3SO^2\end{matrix}\right\}O^6 , \quad 6H^2O$$

dihydrisch. — hexahydrisch. — Schwefelsaures Eisenoxyd.



$$2\left.\begin{matrix}H^3\\PO\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H^6\\\overset{vi}{Fe}\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}Fe\\2PO\end{matrix}\right\}O^6 , \quad 6H^2O$$

trihydrisch. — hexahydrisch. — Phosphorsaures Eisenoxyd.

Alle diese Verhältnisse sind die einfache Folge der verschiedenen Werthigkeit der Radikale.

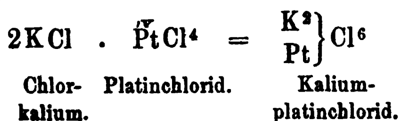
Normale, saure, basische Salze. Ist in der Säure der (typische) Wasserstoff durch ein elektropositives Radikal (Metall) vollständig ersetzt, oder ist in einer Basis der (typische) Wasserstoff durch ein Säureradikal vollständig ersetzt, so heisst das Salz ein normales.

Monohydrische Säuren und Basen geben also nur normale Salze.

Ist jener Ersatz jedoch blos ein theilweiser, so ist das Salz im ersten Fall ein saures, im zweiten Fall ein basisches.

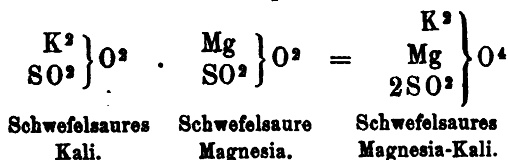
1 Mol. Säure.	1 Mol. Basis.	1 Mol. Salz.		
$\left.\begin{matrix} H^2 \\ SO^2 \end{matrix}\right\} O^2$	$\left.\begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} H \\ K \\ SO^2 \end{matrix}\right\} O^2$	$\left.\begin{matrix} K^2 \\ SO^2 \end{matrix}\right\} O^2$	
Schwefelsäure.	Kalium-hydroxyd.	saures	normales	
		schwefelsaures Kali.		
$\left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} H^2 \\ Pb \end{matrix}\right\} O^2$	$\left.\begin{matrix} H \\ Pb \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O^2$	$\left.\begin{matrix} Pb \\ 2NO^2 \end{matrix}\right\} O^2$	
Salpetersäure.	Blei-hydroxyd.	basisches	normales	
		salpetersaures Blei.		
$\left.\begin{matrix} H^3 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3$	$\left.\begin{matrix} H \\ Na \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} H^2 \\ Na \\ PO \end{matrix}\right\} O^3$	$\left.\begin{matrix} H \\ Na^2 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3$	$\left.\begin{matrix} Na^3 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3$
Phosphorsäure.	Natrium-hydroxyd.	saures	saures	normales
		phosphorsaures Natron.		

Doppelsalze entstehen durch Vereinigung zweier Salzmoleküle.



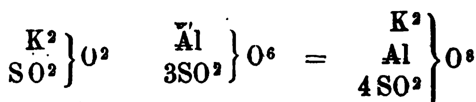
$$2KCl \;.\; \overset{IV}{Pt}Cl^4 = \left.\begin{matrix} K^2 \\ Pt \end{matrix}\right\} Cl^6$$

Chlorkalium. Platinchlorid. Kaliumplatinchlorid.



$$\left.\begin{matrix} K^2 \\ SO^2 \end{matrix}\right\} O^2 \;.\; \left.\begin{matrix} Mg \\ SO^2 \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} K^2 \\ Mg \\ 2SO^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

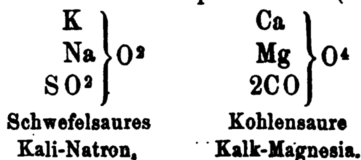
Schwefelsaures Kali. Schwefelsaure Magnesia. Schwefelsaures Magnesia-Kali.



$$\left.\begin{matrix}K^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix}\overset{vi}{Al}\\3SO^2\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}K^2\\Al\\4SO^2\end{matrix}\right\}O^8$$

Schwefelsaures Kali. Schwefelsaure Thonerde. Schwefelsaures Thonerde-Kali (Alaun).

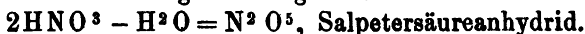
Isomorphe Mischungen entstehen durch das Zusammenkrystallisiren isomorpher Salze (S. 5).



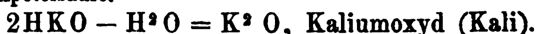
$$\left.\begin{matrix}K\\Na\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix}Ca\\Mg\\2CO\end{matrix}\right\}O^4$$

Schwefelsaures Kali-Natron, Kohlensaure Kalk-Magnesia.

Anhydride heissen diejenigen Körper, welche übrig bleiben, wenn aus einer Säure oder Basis direkt oder indirekt der gesammte typische Wasserstoff mit der erforderlichen Menge Sauerstoff in der Form von Wasser austritt. (Aus den Sulfosäuren und Basen in analoger Art als Schwefelwasserstoff.) Bei den mono- und trihydrischen kann dies nur geschehen durch die gleichzeitige Reaktion auf 2 Moleküle.



$2HNO^3 - H^2O = N^2O^5$, Salpetersäureanhydrid.
Salpetersäure.



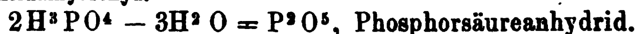
$2HKO - H^2O = K^2O$, Kaliumoxyd (Kali).
Kaliumhydroxyd.



$H^2SO^4 - H^2O = SO^3$, Schwefelsäureanhydrid.
Schwefelsäure.



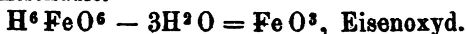
$H^2CaO^2 - H^2O = CaO$, Calciumoxyd (Kalk).
Calciumhydroxyd.



$2H^3PO^4 - 3H^2O = P^2O^5$, Phosphorsäureanhydrid.
Phosphorsäure.



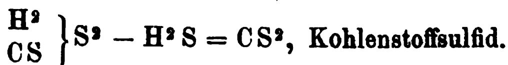
$H^4SiO^4 - 2H^2O = SiO^2$, Kieselsäureanhydrid.
Kieselsäure.



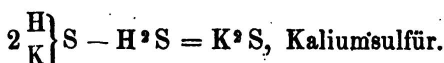
$H^6FeO^6 - 3H^2O = FeO^3$, Eisenoxyd.
Eisenhydroxyd.

Die Anhydride sind also Oxyde; sehr oft bilden sie sich aus beiden Bestandtheilen.

Auch die Sulfobasen und Säuren haben ihre Anhydride.

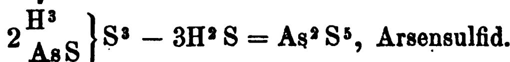


$\left.\begin{matrix}H^2\\CS\end{matrix}\right\}S^2 - H^2S = CS^2$, Kohlenstoffsulfid.
Sulfocarbonsäure.



$2\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S - H^2S = K^2S$, Kaliumsulfür.

Kaliumhydrosulfür.



$2\left.\begin{matrix}H^3\\AsS\end{matrix}\right\}S^3 - 3H^2S = As^2S^5$, Arsensulfid.

Sulfarsensäure.

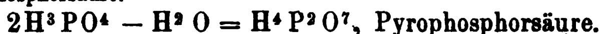
Die Anhydride sind demnach im Allgemeinen Oxyde oder Sulfüre.

Säuremodifikationen. Wenn aus einem oder mehreren Molekülen einer Säure eine gewisse Menge Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser austreten, so entstehen Säuremodifikationen.



$H^3PO^4 - H^2O = HPO^3$, Metaphosphorsäure.

Phosphorsäure.



$2H^3PO^4 - H^2O = H^4P^2O^7$, Pyrophosphorsäure.

Nomenklatur.

16. Die chemische Nomenklatur, auf älteren Ansichten gegründet, widerspricht den jetzigen in der Regel, und es ist daher eine bessere ein dringendes Bedürfniss.

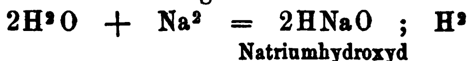
Die Nomenklatur der Salze offenbart diesen Uebelstand ganz besonders. Schwefelsaures Kali, K^2SO^4, enthält weder Schwefelsäure H^2SO^4, noch Kali K^2O. Die Basen, z. B. HKO, H^2CaO^2, werden noch immer Kalihydrat, Kalkhydrat genannt, obwohl sie weder K^2O noch CaO enthalten. Sie sind im Text als Hydroxyde bezeichnet.

Wasserstoff.

Atom = H = 1 (V. G.)*)
Molekül = H^2 = 2.

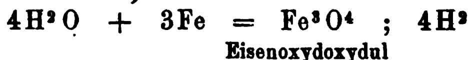
Im Wasser; in organischen Verbindungen.

Darstellung. a) Durch Zersetzung des Wassers: mittelst Natrium oder Natriumamalgam.



$2H^2O + Na^2 = 2HNaO ; H^2$
Natriumhydroxyd

Oder mittelst Eisen in der Glühhitze (man leitet Wasserdämpfe über glühendes Eisen).

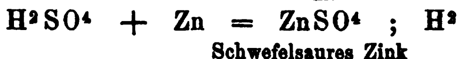


$4H^2O + 3Fe = Fe^3O^4 ; 4H^2$
Eisenoxydoxydul

b) Aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure mittelst Zink (oder Eisen).



$2HCl + Zn = ZnCl^2 ; H^2$
Chlorzink



$H^2SO^4 + Zn = ZnSO^4 ; H^2$
Schwefelsaures Zink

Farb- und geruchloses permanentes Gas. Einheit der Volumgewichte aller gasförmigen Körper; V. G. =0,0692, wenn atmosphärische Luft = 1**); 1 Liter = 1 Kubikdecimeter = 1000 Kubikcentimeter = 0,0896 Grm. (bei 0° und 760 Millim. Druck) oder 1 Grm. nimmt einen Raum = 11160 C. C. (Kubikcentimeter) ein. Leichtestes Gas***).

*) Volumgewicht, sonst specifisches Gewicht genannt.

**) Also nahe 14½ mal leichter als Luft.

***) Zur Füllung des Luftballons zuerst von Charles benutzt, jetzt durch das billigere Steinkohlengas ersetzt.

Brennbar; verbrennt mit nichtleuchtender Flamme, aber hoher Temperatur, wenn es bei Luftzutritt mit einem brennenden Körper in Berührung kommt.

Von Cavendish und Watt 1781 als Bestandtheil des Wassers erkannt.

Gruppe des Chlors.

(Einwerthige Elemente.)

Chlor.

Atom = Cl = 35,5 (V. G.)
Molekül = Cl^2 = 71.

Vorzüglich im Chlornatrium (Steinsalz, Kochsalz).

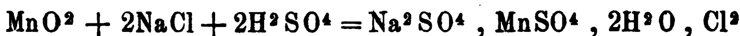
Darstellung. Durch Erwärmen von Mangansuperoxyd (Braunstein) mit Chlorwasserstoffsäure.



$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 \; ; \; 2H^2O \; ; \; Cl^2$$

Mangansuperoxyd — Manganchlorür — Wasser

Oder durch Erwärmen von Mangansuperoxyd, Chlornatrium, und Schwefelsäure, welche zuvor mit gleichviel Wasser verdünnt worden.



$$MnO^2 + 2NaCl + 2H^2SO^4 = Na^2SO^4 \, , \, MnSO^4 \, , \, 2H^2O \, , \, Cl^2$$

Schwefels. Natron — Schwefels. Mangan

Hellgrüngelbes Gas von eigenthümlichem Geruch und energischer Wirkung auf den Organismus. Beinahe 2½mal schwerer als Luft; 1 Liter = 3,1808 Grm. Auf ¼ seines Volums zusammengedrückt, oder einer Temperatur von —40° ausgesetzt, verwandelt es sich in eine gelbe Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist.

Wasser von 8° löst sein dreifaches Volum Chlor auf; Wasser von 50° nur 1,2 Vol. Man sammelt daher Chlorgas über warmem Wasser auf (oder lässt es auf dem Boden tiefer Gefässe ausströmen, deren Luft es wegen seiner grösseren Dichte allmälig verdrängt. Quecksilber als Sperrungsmittel ist unbrauchbar, weil es sich mit dem Chlor verbindet). Die Auflösung des Chlors (Chlorwasser) hat die Farbe und den Geruch des Gases, sersetzt sich am Licht, indem

Chlorwasserstoff und eine Säure des Chlors entstehen und (im Sonnenlicht) Sauerstoff frei wird. Wird Chlorwasser bis nahe 0° abgekühlt, oder überhaupt Chlor bei dieser Temperatur mit Wasser in Berührung gebracht, so scheidet sich eine feste krystallinische Verbindung beider, Chlorhydrat, aus, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur unter einem starken Druck (in zugeschmolzenen Glasröhren!) besteht, in diesem Fall aber bei 30° in flüssiges Chlor und Chlorwasser zerfällt.

Das Chlor verbindet sich direkt mit den meisten Elementen, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur und zuweilen unter einer Feuererscheinung. So z. B. verbrennen Phosphor, pulveriges Antimon, Arsen u. s. w., wenn man sie in Chlorgas bringt.

Es zersetzt sehr viele organische Verbindungen (aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend), wobei im Allgemeinen 1 oder n At. Chlor an die Stelle von 1 oder n At. Wasserstoff treten, während Chlorwasserstoff frei wird. Organische Farbestoffe werden vom Chlor gebleicht, weshalb es namentlich in der Form von Chlorkalk zum Bleichen von Zeugen und Papiermasse vielfach benutzt wird. Es vernichtet den Geruch faulender Körper und die in der Luft enthaltenen Ansteckungsstoffe gewisser Krankheiten, so dass es auch in dieser Hinsicht eine wichtige Anwendung findet.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt, und hiess oxydirte Salzsäure, weil man glaubte, es sei eine Verbindung von Salzsäure und Sauerstoff.

Chlorwasserstoff.

$HCl = 63{,}5$

V. G. $= 18{,}25$.

Wasserstoff und Chlor verbinden sich in Gasform, und zwar stets zu gleichen Volumen, jedoch nicht im Dunklen, sondern nur unter Mitwirkung des Lichts. Im Tageslicht erfolgt die Verbindung langsam und ruhig, im Sonnenlicht plötzlich mit heftiger Explosion. Sie erfolgt gleichfalls durch einen brennenden Körper oder den elektrischen Funken.

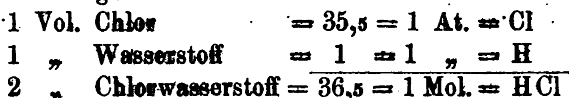
Chlorwasserstoffgas erhält man auch durch Erhitzen von Chlornatrium mit Schwefelsäure.



$$2NaCl + H^2SO^4 = \underset{\text{Schwefels. Natron}}{Na^2SO^4} \;;\; 2HCl$$

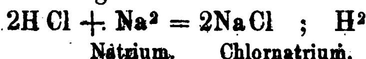
Farbloses Gas von höchst stechendem Geruch, nahe $\frac{5}{4}$mal schwerer als Luft; 1 Liter = 1,6352 Grm. Durch einen Druck von 40 Atmosphären lässt es sich zu einer Flüssigkeit verdichten.

1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoffgas bilden 2 Vol. Chlorwasserstoffgas. In zwei Volumen des letzteren ist also:



1 Vol.	Chlor	= 35,5	= 1	At.	=	Cl
1 „	Wasserstoff	= 1	= 1	„	=	H
2 „	Chlorwasserstoff	= 36,5	= 1	Mol.	=	HCl

Zu demselben Resultat führt die Analyse des Gases. Erhitzt man Kalium oder Natrium in einem bestimmten Volum von Chlorwasserstoffgas, so entsteht unter einer Feuererscheinung Chlornatrium, und es bleibt genau ein halbes Volum Wasserstoffgas zurück.



$$2HCl + Na^2 = 2NaCl \;;\; H^2$$

Natrium. Chlornatrium.

Chlorwasserstoffgas bildet in der Luft starke Nebel, weil es mit dem Wasser der Luft eine viel weniger flüchtige Verbindung eingeht. In Wasser löst es sich in grosser Menge auf; dabei wird viel Wärme frei, weshalb man das Wasser gut abkühlen muss. 1 Vol. Wasser von 0° löst unter dem Normaldruck von 760 Mm. 525 Vol. auf; das Volum des Wassers wird dadurch fast um die Hälfte vergrössert. Eine solche gesättigte Auflösung hat ein V. G. = 1,2257 (Wasser = 1) und enthält 45,15 p. C. ihres Gewichts an Chlorwasserstoff. Die bei gewöhnlicher Temperatur durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Wasser bis zur Sättigung bereitete ist natürlich weniger concentrirt, sie bildet die gewöhnliche **Chlorwasserstoffsäure** oder **Salzsäure**, welche für wissenschaftliche und technische Zwecke vielfache Anwendung findet. Sie raucht an der Luft, riecht wie das Gas, schmeckt sehr sauer und wirkt ätzend. Beim Erhitzen verliert sie fortwährend Chlorwasserstoffgas, bis der Siedepunkt 110° erreicht; die bei dieser Temperatur überdestillirende verdünnte nichtrauchende Säure enthält 20 pCt. Chlorwasserstoff.

Die rohe Salzsäure des Handels, oft ein Nebenprodukt grösserer technisch-chemischer Processe (Sodabereitung) ist gelb gefärbt, chlor- und eisenhaltig.

Brom.

Atom = Br = 80 (V. G.).
Molekül = Br^2 = 160.

Bromverbindungen (Bromnatrium u. s. w.) begleiten in kleiner Menge die in der Natur vorkommenden Chlorverbindungen, und finden sich insbesondere im Meerwasser, in gewissen Salzseen (z. B. im todten Meer) und Salzsoolen. Als seltenes Mineral kommt Bromsilber vor,

Man gewinnt das Brom aus den Mutterlaugen des Seesalzes und mancher Salzsoolen, indem man die an Bromnatrium und Brommagnesium reiche Flüssigkeit, ähnlich wie zur Chlorbereitung, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt.

Flüssig, in Masse schwarz, in dünnen Schichten mit rother Farbe durchsichtig, fast dreimal schwerer als Wasser, (V. G. = 2,97), bei 7°,3 eine feste graue Masse bildend. Sehr flüchtig; verbreitet schon bei gewöhnlicher Temperatur rothe Dämpfe von starkem, chlorähnlichem Geruch und gleich heftiger Wirkung auf den Organismus,*) und siedet bei 63°; das V. G. des Bromdampfs (= 80 gegen H) ist 5mal grösser als das des Sauerstoffs und 5,5mal grösser als das der Luft.

Bei 15° lösst sich 1 Th. Brom in 30 Th. Wasser mit gelber Farbe auf (Bromwasser). Brom ist auflöslich in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform mit braunrother Farbe.

Es dient für sich und in Form einzelner Salze als Heilmittel und in der Photographie.

Das Brom wurde 1826 von Balard in den Mutterlaugen des Seesalzes entdeckt.

Bromwasserstoff.

HBr = 81.
V. G. = 40,5.

Wasserstoff und Brom verbinden sich nur in hoher Temperatur mit einander. Bromnatrium (oder Bromkalium) und

---

*) Die Wirkung von Chlor und Brom auf die Respiration mildert man durch Einathmen von Ammoniak, Alkohol oder Aether.

Schwefelsäure zersetzen sich unter Bildung von Bromwasserstoff, Brom und schwefliger Säure.

Bromwasserstoff wird erhalten durch Einwirkung von Bromphosphor auf Wasser, wobei zugleich phosphorige Säure entsteht.

Farbloses Gas, dem Chlorwasserstoffgas in den Eigenschaften sehr ähnlich. Ebenso leicht löslich in Wasser, Bromwasserstoffsäure bildend, welche man (z. B. zur Darstellung von Brommetallen) am leichtesten dadurch erhält, dass man Brom mit Wasser übergiesst, und Schwefelwasserstoffgas hineinleitet.



$$Br^2 + \underset{\text{Schwefelwasserst.}}{H^2S} = 2HBr \;;\; \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

Bromwasserstoffsäure wird durch Chlor (Chlorwasser) zersetzt, wobei Chlorwasserstoff entsteht und Brom frei wird, welches die Flüssigkeit gelb färbt.

Jod.

Atom = J = 127 (V. G.)
Molekül = J^2 = 254.

Jodverbindungen begleiten in sehr kleiner Menge die im Wasser des Meeres, vieler Salzseen und Salzsoolen enthaltenen Chlor- und Bromverbindungen (von Natrium, Kalium, Magnesium u. s. w.). Jodsilber ist ein sehr seltenes Mineral.

Aus dem Meerwasser nehmen Thiere und Pflanzen des Meeres neben anderen Salzen auch Jodverbindungen in sich auf. Das als Arzneimittel benutzte flüssige Fett verschiedener Fische (insbesondere vom Kabliau, Gadus morrhua), der Leberthran, enthält 3—4 Th. Jod in 10000 Th.; der Badeschwamm, vorzüglich aber der Tang (Fucus-, Laminaria- und Ulva-Arten) sind jodhaltig.

Der Tang wird verbrannt; die Asche, in Schottland Kelp, in Frankreich Varec genannt, wird mit Wasser ausgelaugt. Nachdem die vorherrschenden Salze (Sulfate und Chloride von Kalium und Natrium) auskrystallisirt sind, bleibt eine Mutterlauge, welche Jodnatrium und andere Jodverbindungen enthält, und bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure Jod liefert.

Fest, schwarz, in Rhombenoktaedern krystallisirt, metallglänzend, nahe 5mal schwerer als Wasser (V. G = 4,948). Färbt die Haut braun, schmilzt bei 107° und siedet bei 180°. Der Joddampf hat eine ausgezeichnet violette Farbe, welche ein wichtiges Kennzeichen für das Jod ist, und bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; er besitzt einen eigenthümlichen chlorähnlichen Geruch und ist fast genau 8mal schwerer als Sauerstoffgas und 8,8mal schwerer als Luft.

Jod löst sich in Wasser äusserst wenig, leicht in Jodwasserstoffsäure oder in der Auflösung von Jodkalium; auch in Alkohol mit braunrother, in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform mit schön rother Farbe.

Eine Flüssigkeit, welches freies Jod enthält, wird durch Stärkekleister intensiv blau gefärbt; daher dient letzterer zur Entdeckung selbst sehr kleiner Mengen Jod.

Das Jod wird als Arzneimittel und für photographische Zwecke, sowohl für sich, als auch in Form verschiedener Verbindungen gebraucht.

Es wurde 1811 von Courtois entdeckt und von Gay-Lussac wissenschaftlich untersucht.

Jodwasserstoff.

HJ = 128.

V. G. = 64.

Wasserstoff und Jod verbinden sich direkt nicht mit einander. Jodkalium (oder Jodnatrium) und Schwefelsäure liefern fast nur Jod und schweflige Säure. Jodwasserstoff erhält man durch Erwärmen von Jodphosphor mit wenig Wasser.

Farbloses Gas, dem Brom- und Chlorwasserstoff sehr ähnlich.

Eine Auflösung in Wasser, verdünnte Jodwasserstoffsäure, stellt man aus Jod, Wasser und Schwefelwasserstoff dar (vgl. Bromwasserstoff). Sie färbt sich an der Luft gelb oder braun, weil durch die Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs Jod frei wird, welches sich in der Säure auflöst.



$$4HJ + O^2 = 2H^2O \;,\; 2J^2$$

Jodwasserstoffsäure wird durch Chlor (Chlorwasser) zersetzt, wobei Chlorwasserstoff entsteht und Jod frei wird, welches die Flüssigkeit gelb färbt, oder als braunschwarzes Pul-

ver niederfällt, und durch die Farbe seiner Dämpfe oder durch Stärkekleister leicht zu erkennen ist.

Fluor.

Atom = Fl = 19.

Ist wegen seiner grossen Verwandtschaft zu anderen Körpern sehr schwer aus seinen Verbindungen abzuscheiden. Soll ein farbloses Gas bilden.

Es kommt in Verbindung mit Calcium, Aluminium etc. in der Natur vor. Die wichtigsten fluorhaltigen Mineralien sind:

Flussspath. (Fluorcalcium.)



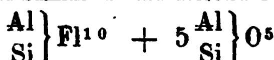
$CaFl^2$

Kryolith. (Fluoraluminiumnatrium.)



$\left.\begin{matrix}Na^6\\Al\end{matrix}\right\}Fl^{12}$

Topas. (Kieselfluoraluminium und kieselsaure Thonerde.)

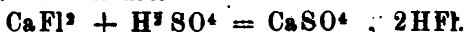


$\left.\begin{matrix}Al\\Si\end{matrix}\right\}Fl^{10} + 5\left.\begin{matrix}Al\\Si\end{matrix}\right\}O^5$

Fluorwasserstoff.

HFl = 20.

Man erwärmt ein Gemenge von feingepulvertem Flussspath mit Schwefelsäure.



$CaFl^2 + H^2SO^4 = CaSO^4, 2HFl.$

Schwefels. Kalk.

Der Versuch geschieht in einer Retorte aus Platin oder Blei, weil Glas oder Porzellan stark angegriffen werden. Es entwickelt sich ein farbloses Gas von stechendem Geruch, welches bei starkem Abkühlen flüssige Fluorwasserstoffsäure bildet, eine an der Luft rauchende, schon bei 15° siedende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,06 ist.

Die Säure und ihre Dämpfe gehören zu den ätzendsten Körpern, und bei ihrer Darstellung hat man sich vor ihrer gefährlichen Wirkung auf die Haut und die Lungen sorgfältig zu schützen.

Gewöhnlich leitet man die Dämpfe in Wasser und erhält so eine mehr oder weniger verdünnte Fluorwasserstoffsäure,

welche sich in Gefässen von Platin, Silber, Blei, Kautschuk oder Gutta Percha aufbewahren lässt.

Die Fluorwasserstoffsäure zeichnet sich dadurch vor allen Säuren aus, dass sie Kieselsäure leicht auflöst. Deshalb greift sie kieselsäurehaltige Körper (Glas, Porzellan) stark an, und dient zur Analyse derselben, sowie zum Glasätzen.

Letzteres verstand schon Schwankhard in Nürnberg um 1670, aber erst Scheele wies 1771 die Eigenthümlichkeit der Säure nach.

Allgemeine Betrachtungen über Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Die Aehnlichkeit dieser Körper ist schon längst erkannt worden. Man nannte sie früher Salzbildner, ein Name, welcher mit grösserem Recht den Metallen zukommt.

Sie bilden mit dem Wasserstoff gasförmige Verbindungen; 1 Vol. ihres Gases und 1 Vol. Wasserstoff geben 2 Vol. der gasförmigen Verbindung. Da nun gleiche Volume einfacher Gase gleichviel Atome enthalten, so verbindet sich 1 At. Wasserstoff stets mit 1 At. dieser Körper. Ein Atom von ihnen wird durch ein Atom Wasserstoff gebunden oder gesättigt; sie sind daher, gleich dem Wasserstoff selbst, einwerthige Elemente. Sie theilen diese Eigenschaft mit dem Kalium (K), Natrium (Na) und Silber (Ag), und wenn sie sich mit diesen verbinden, so besteht das Mol. der Verbindung aus je einem Atom der Bestandtheile. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist:

							1 Mol.
39	Kalium	+	35,5	Chlor	=	KCl	74,5
39	„	+	80	Brom	=	KBr	119
39	„	+	127	Jod	=	KJ	166
39	„	+	19	Fluor	=	KFl	58
23	Natrium	+	35,5	Chlor	=	NaCl	58,5
23	„	+	80	Brom	=	NaBr	103
23	„	+	127	Jod	=	NaJ	150
23	„	+	19	Fluor	=	NaFl	42
108	Silber	+	35,5	Chlor	=	AgCl	143,5
108	„	+	80	Brom	=	AgBr	188
108	„	+	127	Jod	=	AgJ	235
108	„	+	19	Fluor	=	AgFl	127

Die Zahlen 35,5, 80, 127, 19 sind also die Atomgewichte des Chlors, Broms, Jods und Fluors, gleichwie sie die Gasvolumgewichte dieser Körper*) sind, wobei stets 1 At. oder 1 Vol. Wasserstoff die Einheit bildet. Sie sind endlich die Aequivalentgewichte, d. h. diejenigen Gewichtsmengen, welche bei Verbindungen und Zersetzungen ein- und austreten.

Erhitzt man Jodkalium in Chlorgas, so entsteht Chlorkalium, indem 35,5 Th. Chlor an die Stelle von 127 Th. Jod treten.

Zugleich ergiebt sich, dass 39 Th. Kalium, 23 Th. Natrium, 108 Th. Silber die Gewichte je eines Atoms dieser Körper, d. h. ihre Atomgewichte und zugleich diejenigen Mengen sind, welche bei Zersetzungen an die Stelle von 1 Th. Wasserstoff treten.

Glüht man Silber in Chlorwasserstoffgas, so entsteht Chlorsilber und Wasserstoff wird frei; 108 Th. Silber zersetzen 36,5 Th. Chlorwasserstoff, indem sie sich mit den darin enthaltenen 35,5 Th. Chlor verbinden, während 1 Th. Wasserstoff frei wird.

Also verhalten sich die Aequivalente von Wasserstoff, Kalium, Natrium und Silber = 1 : 39 : 23 : 108.

Gruppe des Sauerstoffs.

(Zweiwerthige Elemente.)

Sauerstoff.

Atom = O = 16 (V. G.)
Mol. = O^2 = 32.

Im Wasser (89 pCt. oder $\frac{8}{9}$), in der Luft (23 pCt.), in der Mehrzahl der Mineralien und der organischen Verbindungen, überhaupt seiner Menge nach alle anderen Elemente überwiegend.

Darstellung. 1. Aus Metalloxyden.

Die Oxyde der sogenannten edlen Metalle (Gold, Silber,

*) Für das Fluor hypothetisch und vorläufig angenommen.

Quecksilber) zersetzen sich beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff. Gewöhnlich benutzt man Quecksilberoxyd.


$2HgO = Hg^2 ; O^2$
Quecksilberoxyd Quecksilber Sauerstoff

Beide Bestandtheile werden verflüchtigt, aber die Quecksilberdämpfe verdichten sich in einer Vorlage oder in Wasser zu flüssigem Metall, während der Sauerstoff gasförmig entweicht.

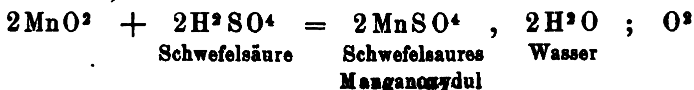
Die Superoxyde, d. h. gewisse sauerstoffreiche Metalloxyde, zersetzen sich beim Erhitzen in Sauerstoff und sauerstoffärmere Oxyde. Gewöhnlich benutzt man Braunstein, womit man das als Mineral vorkommende Mangansuperoxyd bezeichnet.


$3MnO^2 = Mn^3O^4 ; O^2$
Mangansuperoxyd Manganoxydoxydul

Da 1 At. Mangan = Mn = 55
2 „ Sauerstoff = 2 O = 32
so wiegt 1 Mol. MnO^2 = 87

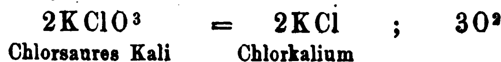
Es wiegen 3 Mol. folglich 261, und diese geben 1 Mol. = 32 Th. Sauerstoff oder 12¼ pCt.

Das Mangansuperoxyd verliert also beim Glühen ein Drittel seines Sauerstoffs. Noch mehr erhält man, wenn man es mit Schwefelsäure zum Kochen erhitzt.


$2MnO^2 + 2H^2SO^4 = 2MnSO^4 , 2H^2O ; O^2$
Schwefelsäure Schwefelsaures Manganoxydul Wasser

Auf diesem Wege liefern also 2 Mol. Mangansuperoxyd (= 2·87 = 174 Th.) 32 Th. Sauerstoff oder 18,4 p. C., d. h. die Hälfte des in ihnen enthaltenen.

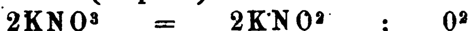
2. Aus Salzen, deren elektronegatives Radikal ein sauerstoffreiches ist. Beim Erhitzen des Salzes zersetzt es sich unter Entwicklung von Sauerstoff. Am besten dient chlorsaures Kali.


$2KClO^3 = 2KCl ; 3O^2$
Chlorsaures Kali Chlorkalium

Da K = 39
Cl = 35,5
3 O = 48
1 Mol. = 122,5, so liefern 2 Mol. = 245 Th. des Salzes 3 Mol. = 96 Th. Sauerstoff oder mehr als 39 p. C. Das

chlorsaure Kali giebt das meiste und zugleich das reinste Sauerstoffgas.

Hier wird das Radikal ClO^3 in Cl und 3O zersetzt, von denen ersteres mit dem K in Verbindung bleibt. In anderen Fällen giebt das Radikal der Säure nur einen Theil seines Sauerstoffs her. Dies ist z. B. der Fall beim Glühen von salpetersaurem Kali (Salpeter).



$$2KNO^3 = 2KNO^2 ; O^2$$

Salpetersaures Kali — Salpetrigsaures Kali

Farb- und geruchloses permanentes Gas, 16mal schwerer als Wasserstoffgas; auf Luft bezogen, ist sein V. G. = 1,1056; 1 Liter = 1,4336 Grm. (1 Grm. = 697,5 Kubikcentimeter).

Da die Verbrennung brennbarer Körper in der Luft auf Kosten des in ihr enthaltenen Sauerstoffs erfolgt, so geschieht sie in reinem Sauerstoffgas um vieles lebhafter, rascher und mit stärkerer Licht- und Wärmeentwicklung. Ein glimmender Holzspahn entflammt sich; Schwefel verbrennt mit blauvioletter, Phosphor mit weisser intensiv leuchtender Flamme, Kohle glüht lebhaft, Eisendraht verbrennt mit Funkensprühen, ebenso andere Metalle. Das Verbrennungsprodukt ist eine Sauerstoffverbindung; Schwefel, Phosphor, Kohle geben die Anhydride von schwefliger, Phosphor- und Kohlensäure, Eisen giebt Eisenoxydoxydul.

Jede Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff heisst ein Oxyd, der Process selbst Oxydation.

Leitet man Sauerstoffgas durch eine Weingeist- oder Gasflamme (Sauerstoffgebläse), so ist man dadurch im Stande, Platin und andere strengflüssige Körper zu schmelzen.

Aktiver Sauerstoff. Unter gewissen Umständen tritt der Sauerstoff mit ganz besonderen Eigenschaften auf, worunter namentlich das Vermögen, sich direkt mit anderen Körpern zu verbinden, auf welche der gewöhnliche Sauerstoff unter gleichen Umständen ohne Wirkung ist. Der aktive Sauerstoff erscheint aber in zwei Modifikationen, als Ozon und Antozon.

Ozon. Diese Modifikation entsteht, wenn durch trocknes Sauerstoffgas elektrische Funken oder ein elektrischer Strom geleitet werden, oder wenn elektrische Entladungen in der Luft (durch den Blitz, durch Elektrisirmaschinen) statt-

finden; sie entsteht ferner bei der Elektrolyse des Wassers, dessen Sauerstoff theilweise als Ozon erscheint (s. Wasser). Sie bildet sich bei vielen Oxydationsprocessen, z. B. wenn Phosphor bei Gegenwart von Wasser sich an der Luft oxydirt. Sie entwickelt sich beim Auflösen von übermangansaurem Kali in kalter Schwefelsäure.

In allen diesen Fällen ist nur ein kleiner Theil des Sauerstoffs im aktiven (ozonisirten) Zustande. Reines Ozon ist unbekannt.

Von eigenthümlichem Geruch (Blitzgeruch), von weit grösserer Dichte als gewöhnlicher Sauerstoff; geht bei höherer Temperatur (über 200°) unter Volumvermehrung in diesen über. Die starke oxydirende Kraft des Ozons äussert sich unter anderem dadurch, dass es Jodkalium zersetzt und Jod frei macht, Metalle, selbst Silber, in Superoxyde, Schwefelmetalle in Sulfate verwandelt, Pflanzenfarben bleicht, die alkoholische Auflösung von Guajakharz bläut, und Fäulnissgeruch und Miasmen zerstört.

Antozon. Diese zweite Modifikation des aktiven Sauerstoffs entsteht neben Ozon bei der Elektrolyse des Wassers, der Oxydation des Phosphors, tritt aber dabei nicht frei auf, sondern verbindet sich mit den Elementen des Wassers zu Wasserstoffsuperoxyd (s. dieses). Der Sauerstoff, den dieses bei seiner Zersetzung liefert, oder der, welchen die Superoxyde von Kalium, Natrium, Baryum in niederer Temperatur (z. B. auf Zusatz von Wasser oder Schwefelsäure) liefern, ist theilweise aktiver Sauerstoff von dieser Modifikation.

Das Antozon ist dem Ozon sehr ähnlich (Geruch, starke oxydirende Kraft, Bleichvermögen), unterscheidet sich jedoch dadurch, dass es Jodkalium nicht zersetzt, Guajaktinktur nicht bläut und dass es sich mit dem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet.

Man hat die sauerstoffreichen Oxyde, welche aktiven Sauerstoff als Ozon liefern, Ozonide, solche, welche ihn als Antozon geben, Antozonide genannt. Zu jenen gehören Chromsäure, Ueberchromsäure, Mangansäure, Uebermangansäure, Mangan- und Bleisuperoxyd, unterchlorige Säure; zu diesen die Superoxyde des Wasserstoffs, Kaliums, Natriums und Baryums.

Ozon und Antozon heben sich gegenseitig auf, d. h. sie verwandeln sich in gewöhnlichen (inaktiven) Sauerstoff. Ebenso verhalten sich Ozonide zu Antozon, Antozonide zu Ozon, und Ozonide zu Antozoniden. Daher die Erscheinung, dass zwei sauerstoffreiche Oxyde bei ihrem Zusammentreffen sich unter Sauerstoffentwickelung gegenseitig reduciren (Uebermangansäure und Wasserstoffsuperoxyd).

Um den aktiven Zustand des Sauerstoffs zu erklären, nimmt man entweder an: dass die beiden Atome, aus welchen das Molekül besteht, in diesem Falle polarisirt seien; d. h. das eine + elektrisch, das andere — elektrisch, oder dass der aktive Sauerstoff aus Molekülen bestehe, deren jedem ein oder mehrere + oder — elektrische Einzelatome locker anhängen.

Sauerstoff ist das einzige für die Respiration taugliche Gas (daher in früheren Zeiten Lebensluft genannt); es verwandelt das dunkle venöse Blut in hellrothes arterielles. Im aktiven Zustande ist seine Wirkung auf den Organismus sehr energisch.

Scheele und Priestley entdeckten 1774 fast zu gleicher Zeit den Sauerstoff, und Schönbein wies 1840 zuerst den aktiven Zustand nach.

Verbindungen von Sauerstoff und Wasserstoff.

Wasser.

$H^2O = 18.$

V. G. = 9.

Wenn Wasserstoff verbrennt, so verbindet er sich mit Sauerstoff; das Verbrennungsprodukt ist Wasser.

Saer stoffgas und Wasserstoffgas gehen, wenn man sie mischt, an und für sich keine Verbindung ein; durch einen glühenden oder brennenden Körper aber, oder durch Platinschwamm, oder durch den elektrischen Funken erfolgt die Verbindung plötzlich unter starker Detonation und Wärmeentwickelung, daher das Gemisch beider Gase Knallgas heisst. Lässt man durch eine Wasserstoffflamme in geeigneter Weise Sauerstoffgas strömen (Knallgasgebläse), so erhält man die relativ höchste, wenn auch nur auf einen kleinen Raum be-

schränkte Temperatur; sie vermag, die strengflüssigsten Körper (Platin, Kieselsäure, Thonerde) zu schmelzen, sie macht andere (z. B. Kalk) so intensiv glühend oder leuchtend, dass deren Licht das Auge blendet (Anwendung beim Hydro-Oxygen-Mikroskop; als Signallicht für Leuchtthürme vorgeschlagen).

Ein Vol. Wasserstoffgas verbindet sich beim Verbrennen mit genau einem halben Vol. Sauerstoffgas. Erfolgt die Verbrennung des Gasgemenges in diesem Verhältniss in einem abgeschlossenen Raum, z. B. in einem getheilten durch Quecksilber abgesperrten Glasrohr mittelst des elektrischen Funkens, so bleibt von den Gasen nichts zurück, denn der zuerst entstandene Wasserdampf verdichtet sich beim Erkalten zu wenigen Tropfen flüssigen Wassers. Dieser wichtige Versuch beweist die Volumzusammensetzung des Wassers aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas. Er lehrt aber auch zugleich durch die Volumgewichte beider die Gewichtszusammensetzung des Wassers kennen.

1 Vol. Wasserstoff = 1
1 „ Sauerstoff = 16,

also wiegen

2 Vol. Wasserstoff = 2
1 „ Sauerstoff = 16
18

9 Th. Wasser bestehen also aus 1 Th. Wasserstoff ($\frac{1}{9}$), und 8 Th. Sauerstoff ($\frac{8}{9}$), oder 100 Th. Wasser enthalten 11,1 Th. Wasserstoff und 88,9 Th. Sauerstoff.

Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man gewisse Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, in Wasserstoffgas erhitzt; sie werden dadurch zu Metall reducirt, und ihr Sauerstoff verbindet sich mit Wasserstoff zu Wasser.



$$CuO + H^2 = Cu \; ; \; H^2O$$

Kupferoxyd — Wasser

Man wägt das Kupferoxyd, das reducirte Kupfer und das durch die Reduktion entstandene Wasser. Die Gewichtsdifferenz zwischen den beiden ersten, oder der Sauerstoff des Kupferoxyds (dessen Zusammensetzung bei dieser Gelegenheit gefunden wird), abgezogen vom Gewicht des Wassers, ergiebt das Gewicht des in diesem enthaltenen Wasserstoffs. Man findet auf diese Art, dass 79,4 Th. Kupferoxyd 63,4 Th. Ku-

pfer und 18 Th. Wasser liefern, dass also 79,4 — 63,4 = 16 Th. Sauerstoff sich mit 2 Th. Wasserstoff verbunden haben.

Wieviel Vol. Wasserdampf entstehen aus der Verbindung von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas? Diese Frage lässt sich experimental lösen, indem man durch einen besonderen Apparat das bei der Verbrennung des Gasgemenges entstandene Wasser in dem Glasrohr wieder in Dampf verwandelt und dessen Volum beobachtet. Sie lässt sich aber auch durch Rechnung beantworten, wenn man das V. G. des Wasserdampfs kennt. Letzteres ist = 9, d. h. Wasserdampf ist 9mal dichter oder schwerer als Wasserstoffgas. Da nun

2 Vol. Wasserstoffgas = 2
1 „ Sauerstoffgas = 16,

so ist 2 + 16 = 18 = 2 · 9 das Gewicht von 2 Vol. Wasserdampf.

1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas liefern also 2 Vol. Wassergas oder Wasserdampf. Es erfolgt also eine Verdichtung auf $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volums. 1 Vol. Wasserdampf enthält 1 Vol. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas.

Da gleiche Volume der Gase gleichviel Atome enthalten, so sind im Wasser 2 At. Wasserstoff mit 1 At. Sauerstoff verbunden; das Molekül des Wassers ist H^2O und wiegt 18; dies ist zugleich das Gewicht von 2 Vol. Wassergas.

1 Mol. Wasserstoff	= H^2	= 2	= 2 Vol. Gas	
1 „ Sauerstoff	= O^2	= 32	= 2 „	„
1 „ Wasser	= H^2O	= 18	= 2 „	„

1 Liter Wasserdampf wiegt 9 · 0,0896 = 0,8064 Grm.

Das Wasser wird vom Chlor zersetzt, wenn man Wasserdämpfe mit Chlor durch eine glühende Röhre leitet. Es entwickelt sich ein Gemenge von Sauerstoff und Chlorwasserstoffgas, welches letztere durch Kalilauge oder Kalkmilch absorbirt werden kann (s. ferner Zersetzung des Chlorwassers im Licht).

Die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom liefert ein Gemenge beider Gase (Knallgas) oder bei geeigneter Vorrichtung jedes für sich. Der Pol, an welchem sich das Sauerstoffgas entwickelt, heisst der + Pol, derjenige, von welchem das Wasserstoffgas aufsteigt, der — Pol. Wegen der ungleichen Löslichkeit beider Gase in Wasser und der Bil-

dung von aktivem Sauerstoff erhält man sie auf diese Art nicht genau in dem richtigen Volumverhältniss.

Das Wasser geht bei 0° in den festen Zustand über, wobei es sich ausdehnt; das V. G. des Eises ist 0,91 (das des flüssigen Wassers ist die Einheit der V. G. aller flüssigen und festen Körper). Wenn Eis von 0° sich in Wasser von 0° verwandelt, so wird so viel Wärme gebunden (latent), als ein gleiches Gewicht Wasser von 0° bis 80° erwärmen würde. Der Siedepunkt des Wassers ist von dem Luftdruck abhängig; unter dem normalen Druck, welcher dem Gewicht einer Quecksilbersäule von 760 Mm. (Millimeter) Höhe das Gleichgewicht hält (mittlerem Barometerstand) und als der Druck einer Atmosphäre bezeichnet wird, liegt der Siedepunkt des Wassers bei 100°. (Auf dem Gipfel des Montblanc, der 4770 Meter über dem Meere, und auf dem der Luftdruck nur noch 417 Mm., siedet das Wasser schon bei 84°.)

Durch das Sieden geht das flüssige Wasser von 100° in Wasserdampf von 100° über, wobei eine Quantität Wärme gebunden (latent) wird, hinreichend, ein gleiches Gewicht Wasser von 100° bis 536°,5 zu erhitzen. (Ihre Benutzung beim Dampfkochen. Nothwendigkeit, bei Destillationen die Vorlage abzukühlen.)

Das V. G. des Wasserdampfs (s. oben) ist = 9, oder, auf Luft bezogen, = 0,623. 1 Vol. flüssiges Wasser bildet 1700 Vol. Wasserdampf von 100°. Wasserdampf ist farblos, an und für sich unsichtbar. Bei seiner Abkühlung bildet er Bläschen flüssigen Wassers (sichtbaren Wasserdunst, Nebel). Die Verdampfung des Wassers erfolgt bei jeder Temperatur unter dem Siedepunkt von der Oberfläche aus (Verdunstung); sie wird in geschlossenen Räumen durch die Gegenwart hygroskopischer Körper (Schwefelsäure, Chlorcalcium, Kalk) beschleunigt und für chemische Zwecke benutzt (Exsiccator).

Das in der Natur vorkommende Wasser ist nicht rein, es enthält Mineral- und organische Stoffe aufgelöst, mit denen es in Berührung kam. Die fast immer wiederkehrenden Bestandtheile des Wassers der Quellen, Brunnen, Flüsse und Binnenseen sind: Kalk, Magnesia, Natron, Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor, sämmtlich in Form von Salzen, die Kohlensäure theilweise im freien Zustande. Kalkreiches Wasser

nennt man hartes; es giebt mit Seifenauflösung eine Fällung von Kalkseife.

Mineralwasser enthalten die genannten und oft noch andere Stoffe, häufig in relativ grösserer Menge (Eisenquellen, Schwefelquellen); Thermen haben eine die mittlere Bodenwärme überschreitende Temperatur und stammen aus grösseren Tiefen; Salzquellen, Salzseen und das Meer sind reich an Salzen, namentlich Chlornatrium. Selbst Regenwasser ist nicht rein; es enthält organische und mineralische, in der Luft als Staub schwebende Stoffe.

Reines Wasser gewinnt man durch Destillation (destillirtes Wasser).

Alles Wasser enthält Luft aufgelöst, von der es durch Auskochen und Erkalten unter Luftabschluss befreit wird (s. atmosphärische Luft).

Das Wasser ist das allgemeinste Lösungsmittel für eine Unzahl natürlicher und künstlicher Verbindungen. Viele sind leicht-, viele schwerlöslich. Eine gegebene Menge Wasser löst von einem Körper bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum auf, und eine derartige Lösung heisst gesättigt; mit steigender Temperatur wächst in der Regel die Menge des Löslichen, selten findet das Umgekehrte statt. Dies gilt insbesondere für die grosse Klasse der Salze. Eine Salzlösung hat einen höheren Siedepunkt als Wasser; eine gesättigte Kochsalzauflösung siedet bei 108° (nützliche Anwendung von Salzlösungen als Bäder zum Erhitzen von Körpern zwischen 100 und 200°). Durch Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung oder durch Abdampfen scheidet sich ein Theil des Gelösten, oft in Krystallen, aus; die übrigbleibende gesättigte Lösung heisst Mutterlauge.

Die gesättigten Lösungen sind keine chemische Verbindungen im wahren Sinne des Worts, weil ihr Bestand von der Temperatur abhängt.

Viele Körper, besonders Salze, verbinden sich jedoch auch chemisch mit bestimmten Mengen Wasser (Krystallwasser), obwohl auch dies durch Erwärmen entfernt werden kann. Manche krystallisiren bei niederer Temperatur mit mehr Wasser als bei höheren, besitzen dann aber immer eine verschiedene Krystallform. Wasserreiche Salze verlieren schon an

trockner Luft einen Theil Krystallwasser, sie verwittern. Manche schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser, werden nach dem Verlust desselben fest, und kommen in stärkerer Hitze abermals in (glühenden) Fluss.

Den Gegensatz zu den verwitternden Körpern bilden die zerfliesslichen, welche das in der Luft enthaltene Wasser anziehen und sich darin lösen (Chlorcalcium, kohlensaures Kali).

In den festen wasserhaltigen Verbindungen existirt das Wasser in fester Form.

Fast alle Körper, welche Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, geben beim Erhitzen Wasser, welches sich unter dem Einfluss der höheren Temperatur aus jenen beiden gebildet hat. In diesem Fall sind die chemischen Eigenschaften des Körpers verändert, und in vielen Fällen kehrt er durch Berührung mit Wasser nicht in den früheren Zustand zurück. Wird z. B. gewöhnliches phosphorsaures Natron, Na^2HPO^4, geglüht, so treten aus 2 Mol. des Salzes H^2 und O in der Form von Wasser aus,

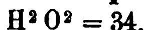


$$2Na^2HPO^4 - H^2O = Na^4P^2O^7,$$

und der Rest, pyrophosphorsaures Natron, nimmt wohl Krystallwasser auf, wird aber dadurch nicht wieder zu phosphorsaurem Natron.

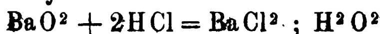
Die chemische Natur des Wassers wurde 1781 von Cavendish und von Lavoisier erkannt, die elektrische Zersetzung 1800 durch Nicholson und Carlisle, die Volumzusammensetzung 1805 von Gay-Lussac entdeckt.

Wasserstoffsuperoxyd.



$$H^2O^2 = 34.$$

Durch Erwärmen von Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich Chlor (S. 31). Ebenso verhält sich Baryumsuperoxyd, BaO^2. Trägt man dasselbe aber allmälig in kalte und verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so entsteht Wasserstoffsuperoxyd.



$$BaO^2 + 2HCl = \underset{\text{Chlorbaryum}}{BaCl^2}\ ;\ H^2O^2$$

Zweckmässiger noch ist die Zersetzung durch Kieselfluorwasserstoffsäure, immer aber ist die Reindarstellung etwas schwierig.

In kleiner Menge bildet es sich bei der Oxydation des Phosphors in feuchter Luft, der Elektrolyse des Wassers, der Einwirkung des letzteren auf die Superoxyde von Kalium und Natrium (S. 42).

Flüssig, mittelst der Luftpumpe bis zu einer Dichte von 1,45 concentrirbar. Wirkt stark oxydirend (zerstört die Haut) und bleichend, zersetzt sich beim Erwärmen, und zwar mit grosser Heftigkeit, in Wasser und Sauerstoffgas, welches zum Theil aktiv ist (S. 42). Deshalb sein Name: oxydirtes Wasser. Auch andere Körper bewirken diese Zersetzung; manche, wie Platin und andere Metalle, Kohle, ohne chemische Veränderung, während viele oxydirbare hierbei Sauerstoff aufnehmen.

Wasserstoffsuperoxyd*) verwandelt die gelbe Auflösung von Chromsäure zuerst in eine blaue von Ueberchromsäure, aber sehr bald entwickelt sich (inaktiver) Sauerstoff, und die Auflösung wird grün durch Reduktion zu Chromoxyd.

Ebenso zersetzt sich Wasserstoffsuperoxyd mit Mangansuperoxyd (bei Gegenwart einer Säure) zu Wasser, Manganoxydul und Sauerstoff. Silberoxyd verwandelt es in metallisches Silber.

Diese Erscheinungen hat man als katalytische Wirkung bezeichnet, und nimmt an, der aktive Sauerstoff von H^2O^2 (Antozon) besitze die entgegengesetzte Polarität desjenigen in dem anderen Oxyd (Ozonid), daher das Bestreben beider, sich zu gewöhnlichem Sauerstoff zu vereinigen.

Das Wasser als Typus anderer Verbindungen.

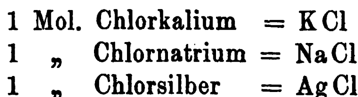
1 At. Wasserstoff verbindet sich mit 1 At. Chlor (Brom, Jod); diese sind, gleich dem Wasserstoff selbst, einwerthig.**) Die kleinste Menge dieser Körper im freien Zustande, d. h. 1 Molekül, ist = 2 At.

1 Mol.	Wasserstoff	=	HH
1 „	Chlor	=	ClCl
1 „	Chlorwasserstoff	=	HCl

*) Für diesen Zweck genügt eine Auflösung von BaO^2 in kalter verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche nicht mehr sauer ist.

**) Einleitung S. 15, ferner S. 38.

Ebenso

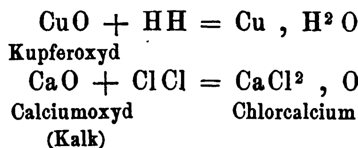


1 Mol. Chlorkalium $= KCl$
1 „ Chlornatrium $= NaCl$
1 „ Chlorsilber $= AgCl$

Diese und alle übrigen Körper, deren Molekül in gleicher Art aus zwei einwerthigen Atomen besteht, nennt man Körper vom Typus des Wasserstoffs oder des Chlorwasserstoffs.*)

Bei allen Verbindungen und Zersetzungen innerhalb ihres Kreises tritt für 1 At. stets 1 At. ein; die einwerthigen Elemente der Mol. sind zu je 1 At. aequivalent (S. 17).

Wenn aber Wasserstoff, Chlor oder Chlorwasserstoff auf Sauerstoffverbindungen wirken, so sind zwei At. Wasserstoff oder Chlor nöthig, um ein At. Sauerstoff fortzunehmen oder um seine Stelle auszufüllen. Z. B.

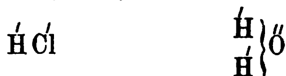


$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + HH = Cu\ ,\ H^2O$$

$$\underset{\substack{\text{Calciumoxyd}\\ \text{(Kalk)}}}{CaO} + ClCl = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl^2}\ ,\ O$$

Ein Sauerstoffatom ist also in seiner Wirkung gleich zwei Wasserstoff- oder Chloratomen, es ist diesen aequivalent, es trägt gleichsam zwei Verwandtschaftseinheiten in sich. Deshalb nennt man den Sauerstoff ein zweiwerthiges Element, und drückt dies, falls es nöthig ist, durch $\overset{''}{O}$ aus**).

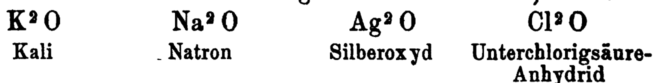
Wasser ist eine Verbindung, welche gleich Chlorwasserstoff u. s. w. in ihren beiden Bestandtheilen gleichviel Verwandtschaftseinheiten (V. E.) birgt:



$$\overset{'}{H}\overset{'}{Cl} \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'}{H}\\ \overset{'}{H}\end{matrix}\right\}\overset{''}{O}$$

Es ist demzufolge eine gesättigte Verbindung.

Natürlich giebt es ausser dem Wasser noch viele andere Verbindungen, welche auf der einen Seite ein Sauerstoffatom, auf der anderen zwei einwerthige Atome enthalten, z. B.

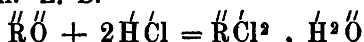


K^2O	Na^2O	Ag^2O	Cl^2O
Kali	Natron	Silberoxyd	Unterchlorigsäure-Anhydrid

*) Einleitung S. 18.

**) Einleitung S. 15, ferner S. 17.

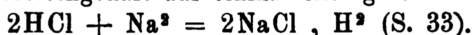
Aber noch weit zahlreicher sind diejenigen, welche an Stelle dieser zwei einwerthigen Atome ein Atom eines anderen Elements enthalten, welches gleich dem Sauerstoff zweiwerthig ist. Von dieser Art sind viele Metalle, Baryum, Calcium, Magnesium, Kupfer, Zink, Blei u. s. w. Ihre Oxyde (Anhydride) bestehen aus 1 At. Metall (allgemein $\overset{''}{R}$) und 1 At. Sauerstoff, $\overset{''}{R}\overset{''}{O} = 1$ Mol, und bei der Zersetzung desselben durch eine Wasserstoffverbindung tritt stets 1 Mol. Wasser H^2O auf. Z. B.



$$\overset{''}{R}\overset{''}{O} + 2\overset{'}{H}\overset{'}{Cl} = \overset{''}{R}\overset{'}{Cl}^2 \,,\; \overset{'}{H}^2\overset{''}{O}$$

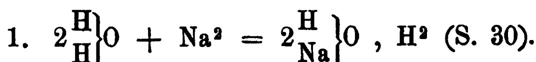
Chlorwasserstoff und Wasser sind zwei der wichtigsten chemischen Verbindungen, auch in theoretischer Beziehung. Sie sind die Prototypen zweier verschiedenen Verbindungsreihen,*) und ihre Verschiedenheit tritt bei der Einwirkung eines und desselben Körpers deutlich hervor.

Ein Mol. Chlorwasserstoff enthält nur 1 At. Wasserstoff. Bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium wird ihm der ganze Wasserstoffgehalt auf einmal entzogen.



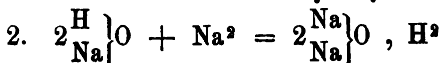
$$2HCl + Na^2 = 2NaCl \,,\; H^2 \text{ (S. 33).}$$

Ein Mol. Wasser hingegen enthält 2 At. Wasserstoff; durch Einwirkung von Kalium oder Natrium wird hier zuerst 1 At. Wasserstoff ausgeschieden, an dessen Stelle 1 At. des gleichwerthigen Metalls tritt; aber diese Verbindung (Kaliumhydroxyd) ist eine intermediäre, und durch fernere Einwirkung des Metalls tritt endlich auch das zweite Wasserstoffatom aus, an dessen Stelle nun gleichfalls ein At. Metall tritt. Das vollständige Schema enthält also zwei Zersetzungs- oder Ersetzungs- (Substitutions-)stadien:



$$1.\quad 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + Na^2 = 2\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}O \,,\; H^2 \text{ (S. 30).}$$

Natriumhydroxyd



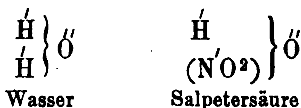
$$2.\quad 2\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}O + Na^2 = 2\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}O \,,\; H^2$$

Natron

Aber nicht blos einfache Körper sind einwerthig, wie H, Cl. u. s. w., oder zweiwerthig, wie O, sondern gewisse

*) Einleitung S. 18.

Atomgruppen haben dieselben Funktionen. Eine solche Atomgruppe ist die aus Stickstoff und Sauerstoff bestehende NO^2, welche einwerthig ist, d. h. die Stelle eines Atoms H (Cl u. s. w.) einnehmen kann. Wir werden später sehen, dass die Salpetersäure, HNO^3, Wasser ist, dessen Wasserstoff zur Hälfte durch NO^2 ersetzt ist.

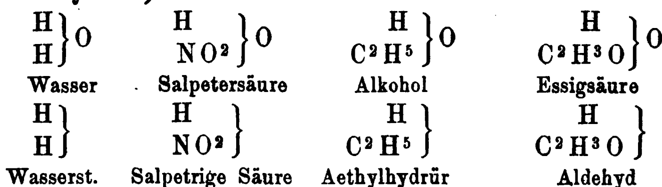


Sehr zahlreich sind derartige Radikale im Gebiet der organischen Chemie. So z. B. ist



Im Alkohol steht die Gruppe C^2H^5 (Aethyl), in der Essigsäure steht C^2H^3O (Acetyl) an der Stelle je eines Atoms Wasserstoff; diese Körper sind also gleich den zuvor erwähnten nach Art des Wassers constituirt.

Ihre gleiche Constitution offenbart sich durch die Aehnlichkeit des Vorganges, welcher stattfindet, wenn ein und derselbe Körper auf sie wirkt, d. h. durch ihre gleiche Reaktion. Wird ihnen z. B. das Sauerstoffatom entzogen, so bleiben Körper übrig, welche aus zwei einwerthigen Atomen bestehen und die in vieler Hinsicht analog sind (z. B. eine grosse Neigung haben, den Sauerstoff wieder aufzunehmen, ihn anderen Körpern zu entziehen, diese zu reduciren, sich selbst zu oxydiren).



Es giebt also zahlreiche Verbindungen, des Sauerstoffs zunächst, deren Mol. zwei At. eines einwerthigen oder ein At. eines zweiwerthigen Elements oder einer gleichwerthigen Atomgruppe enthält.

Für alle diese Körper ist demnach das Wasser der Proto-

typ, und man sagt daher, sie seien nach dem Typus Wasser gebildet, gleichwie man sagt, HCl, KCl, AgCl, HBr u. s. w. seien nach dem Typus Wasserstoff (HH = 1 Mol.) gebildet.*)

Die Reihe der Oxychlorwasserstoffsäuren.

Ein Chlorwasserstoffmolekül, HCl, kann ein oder mehrere Sauerstoffatome aufnehmen; die dadurch entstehenden Körper sind Säuren gleichwie die Chlorwasserstoffsäure selbst; wir wollen sie Oxychlorwasserstoffsäuren nennen. Man kennt ihrer vier:

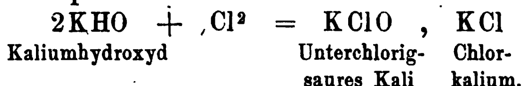
$HClO$ = Unterchlorige Säure.
$HClO^2$ = Chlorige Säure.
$HClO^3$ = Chlorsäure.
$HClO^4$ = Ueberchlorsäure.

Ihre Bildung ist eine indirekte, und sie haben sämmtlich keine grosse Beständigkeit, wiewohl die Art ihrer Zersetzung eine mehrfache ist.

Unterchlorige Säure.

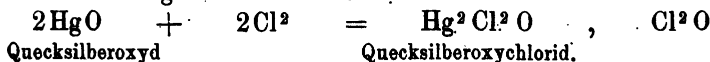
$HClO = 52{,}5.$

Sie bildet sich durch Einwirkung des Chlors auf verdünnte Lösungen der Hydroxyde von Kalium oder Natrium oder von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron bei niederer Temperatur.



Die Flüssigkeit, welche unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium enthält, bleicht organische Farbestoffe.

Wird amorphes (gelbes) Quecksilberoxyd in der Kälte in trocknes Chlor gebracht, so verwandelt sich dasselbe in ein rothgelbes Gas, welches sich bei — 10° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichtet.



---

*) Einleitung S. 18.

Das Gas und die Flüssigkeit sind das Anhydrid der unterchlorigen Säure, d. h. letztere minus Wasser,

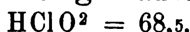
$$2HClO - H^2O = Cl^2O.$$

Beide haben einen chlorähnlichen Geruch, zersetzen sich am Licht und beim Erbitzen, in diesem Fall mit einer Explosion, in Chlor und Sauerstoff, und wirken kräftig oxydirend auf sehr viele Körper.

Beide werden von Wasser aufgenommen, wobei unterchlorige Säure entsteht, welche sich in dem Rest des Wassers auflöst. Diese Auflösung ist gelb, oder im verdünnten Zustande farblos. Sie hat den Geruch des Anhydrids und wirkt bleichend. Durch den Einfluss des Lichts oder der Wärme wird sie gleichfalls zersetzt.

Durch die Wirkung des Chlors auf Kalk entsteht ein wegen seiner Bleichkraft sehr wichtiges Präparat, der Chlorkalk, dessen Wirksamkeit auf seinem Gehalt an unterchlorigsaurem Kalk beruht (s. Kalksalze).

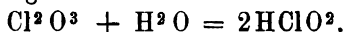
Chlorige Säure.



$$HClO^2 = 68{,}5.$$

Erwärmt man ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Salpetersäure mit arseniger Säure (oder Rohrzucker) sehr vorsichtig im Wasserbade bis 60°, so entwickelt sich ein grüngelbes Gas, das Anhydrid der chlorigen Säure, Cl^2O^3. Es hat einen chlorähnlichen Geruch, ist nicht condensirbar, und zersetzt sich schon bei etwa 60° mit Detonation in Chlor und Sauerstoff.

Bei Berührung mit Wasser entsteht chlorige Säure.



$$Cl^2O^3 + H^2O = 2HClO^2.$$

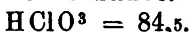
Die Auflösung der chlorigen Säure ist gelb, wird durch Licht oder Wärme zersetzt und wirkt stark oxydirend und bleichend.

Wird chlorsaures Kali in kalt gehaltene Schwefelsäure eingetragen, und das Gemisch bei Lampenlicht und mit Vermeidung organischer Körper (Kork) im Wasserbade erwärmt, so entwickelt sich ein dem Chlorigsäure-Anhydrid sehr ähnliches, aber durch starke Abkühlung zu einer Flüssigkeit condensirbares Gas. Beide sind ClO^2, und heissen gewöhnlich Anhydrid der Unterchlorsäure, allein eine solche Säure

existirt nicht, da die Verbindung mit Wasser in Chlorsäure und chlorige Säure zerfällt.

Diese Verbindung zersetzt sich am Licht und beim Erwärmen mit einer Feuererscheinung und so starker Detonation, dass ihre Darstellung die grössten Vorsichtsmassregeln erfordert.

Chlorsäure.



$HClO^3 = 84{,}5.$

Die Bildung der Chlorsäure ist ein wichtiger Process. Sie erfolgt gleich der der unterchlorigen Säure durch Einwirkung von Chlor auf gewisse Basen, wenn die Temperatur etwas gesteigert und das Chlor bis zur Sättigung hinzugeleitet wird. Zu jenen Basen gehören die dem Kali, Natron, Silberoxyd, Baryt, Kalk entsprechenden Hydroxyde. Leitet man z. B. Chlor in eine Auflösung von Kaliumhydroxyd (Aetzkali), so ist



$$6KHO + 3Cl^2 = KClO^3\ ,\ 5KCl\ ,\ 3H^2O$$

Chlorsaures Kali. Chlorkalium.

Auch eine Auflösung von kohlensaurem Kali ist anwendbar; in diesem Fall entweicht Kohlensäureanhydrid.

Aus dem chlorsauren Kali (seine Trennung vom Chlorkalium s. Kalisalze, chlorsaures Kali) bereitet man chlorsauren Baryt, und fällt die Auflösung desselben durch Schwefelsäure; während schwefelsaurer Baryt sich abscheidet, bleibt die Chlorsäure im Wasser aufgelöst. Durch Verdunsten im Vacuo über Schwefelsäure entfernt man das Wasser.

Die Chlorsäure ist eine stark saure farblose Flässigkeit, die jedoch sehr leicht (durch Staub, Papier u. s. w.) gelb wird und sich sersetzt, überhaupt sehr kräftig oxydirend wirkt, gewisse organische Körper entzündet, und sich beim Erhitzen in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure zersetzt.

Das Anhydrid, welches Cl^2O^5 sein würde, ist nicht bekannt.

Die chlorsauren Salze, deren wichtigstes das chlorsaure Kali ist, zeichnen sich dadurch aus, dass sie, mit brennbaren Körpern (Schwefel, Phosphor, Kohle u. s. w.) gerieben, geschlagen oder erhitzt, heftig detoniren (s. chlorsaures Kali).

Ueberchlorsäure.



$$HClO^4 = 100{,}5.$$

Chlorsaures Kali giebt beim Erhitzen Sauerstoffgas (S. 40). Dabei verwandelt es sich zunächst in ein Gemenge von überchlorsaurem Kali und Chlorkalium.



$$2KClO^3 = \underset{\text{Ueberchlorsaures Kali.}}{KClO^4}, \; KCl, \; O^2$$

Sobald $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs entwickelt ist, ist eine stärkere Hitze erforderlich, um die Gasentwickelung wieder in Gang und zu Ende zu bringen:



$$KClO^4 = KCl, \; 2O^2.$$

Unterbricht man den Versuch bei jenem Zeitpunkt und behandelt das Salzgemisch mit kaltem Wasser, so löst sich das Chlorkalium auf, und das schwer lösliche überchlorsaure Kali bleibt zurück. Durch Destillation desselben mit Schwefelsäure erhält man die Ueberchlorsäure.

Farblose Flüssigkeit, deren V. G. = 1,78, sehr ätzend, entzündet brennbare organische Körper (Papier, Alkohol), wird beim Aufbewahren gelb und zersetzt sich beim Erwärmen mit Explosion, wobei Chlor und Sauerstoff frei werden.

An der Luft verbreitet sie weisse Nebel, erhitzt sich mit Wasser, und bildet mit demselben ein festes krystallisirtes aber zerfliessliches Hydrat, $HClO^4 + aq$,*) welches bei 50° schmilzt und organische Körper verbrennt. Selbst dieses Hydrat erhitzt sich mit Wasser, bildet also eine noch wasserreichere Verbindung.

Das Anhydrid der Ueberchlorsäure würde Cl^2O^7 sein, ist aber unbekannt.

Die Oxychlorwasserstoffsäuren sind lockere Verbindungen; sie zersetzen sich leicht, oft mit grosser Heftigkeit. Alle ihre Salze geben beim Erhitzen Sauerstoff und ein Chlorid; sie detoniren mit brennbaren Körpern beim Reiben, Schlagen oder Erhitzen. Die Säuren und ihre Salze, ausgenommen die überchlorsauren, zersetzen sich mit Chlorwasserstoffsäure, wobei (oft neben anderen Produkten) Chlor frei wird.

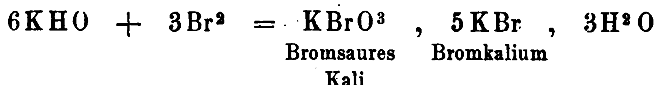
---

*) aq der Kürze wegen in Hydraten für 1 Mol. Wasser.

Die Reihe der Oxybromwasserstoffsäuren.

Unterbromige Säure, HBrO, und *Bromsäure*, $HBrO^3$, sind die einzigen bis jetzt bekannten Glieder der Reihe, und nach Bildung und Eigenschaften den Säuren des Chlors höchst ähnlich.

Beim Auflösen von Brom in Kaliumhydroxyd (Kalilauge) ist der Vorgang wie beim Chlor:



$$6KHO + 3Br^2 = \underset{\text{Bromsaures Kali}}{KBrO^3}, \quad \underset{\text{Bromkalium}}{5KBr}, \quad 3H^2O$$

Die Reihe der Oxyjodwasserstoffsäuren.

Es existirt wenigstens eine niedere Sauerstoffverbindung, ist aber noch nicht genau untersucht.

Jodsäure, HJO^3, entsteht ähnlich der Chlor- und Bromsäure, durch Auflösen von Jod in wässerigem Kaliumhydroxyd:



$$6HKO + 3J^2 = \underset{\text{Jodsaures Kali}}{KJO^3}, \quad \underset{\text{Jodkalium}}{5KJ}, \quad 3H^2O$$

Das schwerlösliche jodsaure Kali lässt sich durch Wasser vom leichtlöslichen Jodkalium trennen. Fällt man eine Auflösung des ersteren mit einem Barytsalz, so schlägt sich jodsaurer Baryt nieder, und digerirt man diesen mit Schwefelsäure und Wasser, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab und die Jodsäure bleibt im Wasser aufgelöst. Direkt entsteht sie beim Erhitzen von Jod mit Salpetersäure.

Beim Verdampfen ihrer Lösungen bildet sie farblose Krystalle. Sie ist leicht löslich, stark sauer, giebt über 100° Wasser und verwandelt sich in *Jodsäureanhydrid*, J^2O^5.



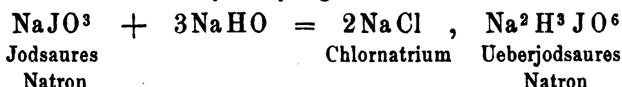
$$2HJO^3 - H^2O = J^2O^5.$$

Letzteres ist fest, weiss, und zersetzt sich in höherer Temperatur in Jod und Sauerstoff.

Jodsäure und ihre Salze werden durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt; das freigewordene Jod lässt sich durch Stärkekleister nachweisen (S. 36).

Ueberjodsäure, HJO^4 oder vielleicht H^5JO^6. Bildet

sich, wenn Chlor in eine heisse Auflösung von jodsaurem Natron und Natriumhydroxyd geleitet wird.



$$\underset{\text{Jodsaures Natron}}{NaJO^3} + 3NaHO = \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl}\ ,\ \underset{\text{Ueberjodsaures Natron}}{Na^2H^3JO^6}$$

Das überjodsaure Natron schlägt sich als ein weisses krystallinisches Salz nieder. Mit seiner Hülfe stellt man überjodsaures Silber dar, welches durch Wasser in freie Ueberjodsäure und ein basisches Salz zerfällt.

Aus der stark eingedampften Auflösung krystallisirt die Säure, welche beim Erhitzen Wasser und das Anhydrid J^2O^7 giebt. Letzteres zerlegt sich dann in Sauerstoff und Jodsäureanhydrid, und dies in stärkerer Hitze in Sauerstoff und Jod.

Schwefel.

Atom = S = 32 (V. G.).
Mol. = S^2 = 64.

Der Schwefel findet sich im freien Zustande in jüngeren geschichteten Gesteinen (Südküste Siciliens u. s. w.), als Absatz heisser schwefelwasserstoffhaltiger Dämpfe in alten vulkanischen Krateren (Solfataren) und heisser Quellwässer (z. B. Aachen). Ferner in chemischer Verbindung mit Metallen (Eisen, Kupfer, Blei, Zink, Silber), und in Form schwefelsaurer Salze (Gips ist wasserhaltiger, Anhydrit wasserfreier schwefelsaurer Kalk).

Der natürliche Schwefel wird durch Ausschmelzen und Destilliren gereinigt.

Gelb, spröde, Nichtleiter der Elektricität, schmilzt bei 111° zu einer gelben Flüssigkeit, löst sich in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Chloroform, flüssigen Kohlenwasserstoffen u. s. w. auf. Aus einer solchen Auflösung krystallisirt er in durchsichtigen Rhombenoktaedern (zweigliedrigen Krystallen), deren V. G. = 2,07 ist. Der natürliche Schwefel hat dieselbe Form. Auch wenn geschmolzener Schwefel erstarrt, krystallisirt er, allein er bildet dann durchsichtige rhombische Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems, deren V. G. = 1,96

ist, welche indessen nur kurze Zeit sich unverändert erhalten, bald trübe werden und dann aus einem Aggregat von Rhombenoktaedern bestehen.

Der Schwefel ist also dimorph, d. h. er hat zwei ganz verschiedene Krystallformen, mit denen auch Unterschiede in anderen Eigenschaften (z. B. Dichte) verknüpft sind.*)

Geschmolzener Schwefel ist zwischen 150° und 250° dickflüssig; in diesem Zustande rasch abgekühlt, ist er braun, bleibt lange weich, hat ein V. G. = 1,93 und ist in den zuvor genannten Lösungsmitteln unlöslich. Es ist amorpher Schwefel, der aber unter verschiedenen Umständen wieder in den gewöhnlichen Zustand zurückkehrt.

Bei 450° siedet der flüssige Schwefel und verwandelt sich in ein dunkelrothgelbes Gas. Das V. G. desselben ist = 32 (also 1 Vol. Schwefelgas zweimal so schwer als 1 Vol. Sauerstoffgas), oder, bezogen auf Luft, = 2,2. Diese normale Dichte erlangt der Schwefeldampf jedoch erst bei 800°; bei weniger hoher Temperatur ist er dichter, und beim Siedepunkt des Schwefels = 96 (6mal schwerer als Sauerstoffgas), oder, auf Luft bezogen, = 6,6.**)

Lässt man Schwefel in Destillationsgefässen sieden, und den Dampf in Räume treten, deren Temperatur niedriger als der Schmelzpunkt des Schwefels ist, so geht er unmittelbar in den festen Zustand über. Er erscheint dann als ein feines gelbes Pulver (Schwefelblumen), welches aus krystallinischem und amorphem Schwefel besteht.

Der Schwefel verbrennt an der Luft mit blauer Flamme, wobei er mit dem Sauerstoff das durch seinen Geruch ausgezeichnete Anhydrid der schwefligen Säure bildet.

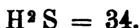
Anwendung hauptsächlich zur Fabrikation des Schiesspulvers und der Schwefelsäure.

---

*) Einleitung S. 4.

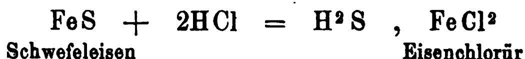
**) Bei dieser Temperatur würde das gasförmige Schwefelmolekül aus 6 Atomen bestehen.

Schwefelwasserstoff.

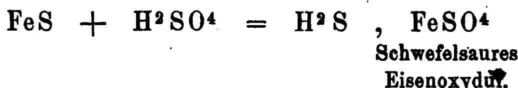

$H^2S = 34.$


V. G. = 17.

Darstellung durch Behandlung von Schwefeleisen mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure.


$$\underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} + 2HCl = H^2S \;,\; \underset{\text{Eisenchlorür}}{FeCl^2}$$

Statt der Chlorwasserstoffsäure dient auch Schwefelsäure.


$$FeS + H^2SO^4 = H^2S \;,\; \underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul.}}{FeSO^4}$$

Farbloses Gas von intensivem Geruch (nach faulenden Eiern, weil es unter ihren Fäulnissprodukten auftritt), und giftiger Wirkung auf den Organismus. Lässt sich durch einen sehr starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichten, welche bei hohen Kältegraden erstarrt. Durch einen brennenden Körper entzündet, verbrennt es mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser. 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas erfordert $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas zur Verbrennung; ein solches Gasgemenge, durch einen brennenden Körper oder den elektrischen Funken entzündbar, ist ein ebenso heftig detonirendes Knallgas, wie das aus Wasserstoff- und Sauerstoffgas.

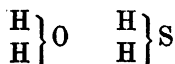
Erhitzt man Zinn oder Blei in Schwefelwasserstoffgas, so wird es zersetzt; es bildet sich Schwefelzinn oder Schwefelblei, und das zurückbleibende Wasserstoffgas nimmt denselben Raum wie das angewandte Vol. Schwefelwasserstoffgas ein. Nun wiegt ein Vol. des letzteren 17
und enthält 1 Vol. Wasserstoffgas = 1
welches mithin verbunden war mit $\frac{1}{2}$ Vol.
Schwefelgas = 16.

Oder 1 Vol. Schwefelgas und 2 Vol. Wasserstoffgas verbinden sich zu 2 Vol. Schwefelwasserstoffgas.

Wasser löst sein 2—3faches Vol. vom Gase auf (weshalb man es als Gas über warmem Wasser sammelt). Die Auflösung, Schwefelwasserstoffwasser, hat den Geruch des Gases, reagirt sauer und zersetzt sich an der Luft, indem Schwefel abgeschieden wird. Sie dient zur Fällung von Metallen bei analytischen Untersuchungen. Quellwässer, welche

Schwefelwasserstoff enthalten, heissen Schwefelquellen (Aachen), Baden, Aix u. s. w.). Schwefelwasserstoff strömt in manchen vulkanischen Gegenden mit heissen Wasserdämpfen aus der Tiefe, bildet sich aber auch bei der Fäulniss organischer Stoffe, wenn dieselben Schwefel enthalten oder mit Kohlensäure, Wasser und schwefelsauren Salzen in Berührung kommen. Immer verräth es sich durch seinen Geruch und durch die schwarze oder braune Farbe, welche Silber, Bleiweiss u. s. w. bei Berührung mit ihm annehmen.

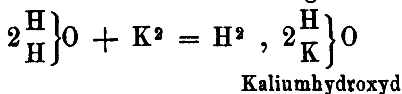
Schwefelwasserstoff und Wasser sind analoge Verbindungen.



$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

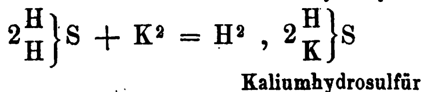
1. Vol. enthält in Gasform 1 Vol. Wasserstoff und ½ Vol. Sauerstoff oder Schwefelgas. Das Schwefelatom hat gleich dem Sauerstoffatom die Fähigkeit, sich mit zwei Wasserstoffatomen zu verbinden, der Schwefel ist mithin, gleich dem Sauerstoff, ein zweiwerthiges Element, und Schwefelwasserstoff ist eine Verbindung vom Typus Wasser.

Obgleich das Wasser neutral, Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von jenem schwach sauer reagirt, so ist ihr Verhalten zu stark elektropositiven Metallen doch analog. Wenn man Kalium auf Wasser wirft, oder es in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so wird unter Feuererscheinung Wasserstoffgas frei.



$$2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + K^2 = H^2 \text{ , } 2\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O$$

Kaliumhydroxyd



$$2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + K^2 = H^2 \text{ , } 2\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S$$

Kaliumhydrosulfür

Die beiden Körper HKO und HKS, welche nach dem Typus Wasser gebildet sind, sind stark ätzend, alkalisch, es sind Basen; jenes ist eine Oxybasis, dieses eine Sulfobasis.*)

---

*) Einleitung S. 23.

Reihe der Oxyschwefelwasserstoffsäuren.

(Säuren des Schwefels.)

Diese Verbindungen entstehen, ähnlich den Oxychlorwasserstoffsäuren dadurch, dass ein Mol. Schwefelwasserstoff bei seiner Bildung ein oder mehrere Sauerstoffatome aufnimmt. Man kennt bis jetzt nur zwei Glieder, und zwar:

H^2SO^3 = Schweflige Säure.

H^2SO^4 = Schwefelsäure.

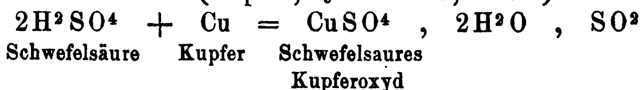
Schweflige Säure.

$H^2SO^3 = 82.$

Anhydrid $SO^2 = 64.$

Die schweflige Säure zerfällt im freien Zustande stets in Wasser, H^2O, und das gasförmige Anhydrid, SO^2, welches letztere gewöhnlich schweflige Säure genannt wird.

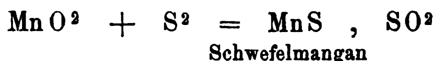
Dasselbe entsteht direkt durch Verbrennung des Schwefels in Luft oder Sauerstoff, durch Erhitzen von Schwefelmetallen bei Luftzutritt. Ferner beim Erhitzen von Schwefelsäure mit Metallen (Kupfer, Quecksilber, Silber).



$2H^2SO^4 + Cu = CuSO^4 , 2H^2O , SO^2$

Schwefelsäure — Kupfer — Schwefelsaures Kupferoxyd

Oder beim Erhitzen von Mangansuperoxyd (Braunstein) mit Schwefel.



$MnO^2 + S^2 = MnS , SO^2$

Schwefelmangan

Das Anhydrid der schwefligen Säure ist ein farbloses Gas von bekanntem eigenthümlichen stechendem Geruch, V. G. = 32, oder, auf Luft bezogen, = 2,2, hat also dieselbe Dichte, wie Schwefelgas in hohen Temperaturen; 1 Vol. beider ist doppelt so schwer als ein gleiches Vol. Sauerstoffgas.

	1 Vol.	Schwefelgas	= 32
	2 „	Sauerstoffgass	= 32
=	2 „	Schwefligsäuregas	= 64

1 Vol. des Gases enthält ein Vol. Sauerstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefelgas, verdichtet zu 1 Vol.

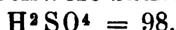
Brennende Körper erlöschen in ihm. In der Glühhitze ist es unzersetzbar.

Durch Abkühlung auf — 15 bis 20° oder durch Compression auf ein Drittel seines Volums wird das Gas flüssig; lässt man diese schon bei — 10° siedende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,4 ist, verdunsten, so erzeugt sie hohe Kältegrade und wird dabei selbst zum Theil fest.

Das Gas des Schwefligsäureanhydrids löst sich in Wasser auf, wobei die Bildung der Säure H^2SO^3 anzunehmen ist; 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0° 80 Vol., bei 15° nur 47 Vol. Gas. Aus einer solchen Lösung scheidet sich bei 0° eine krystallisirte Verbindung ab, welche bei 3°,4 schmilzt. Die wässerige Lösung der schwefligen Säure reagirt sauer, zieht an der Luft Sauerstoff an, wodurch sich Schwefelsäure bildet, und zerfällt in verschlossenen Gefässen bei 200° in Schwefel und Schwefelsäure.

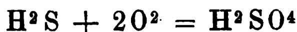
Schweflige Säure bleicht gewisse rothe und gelbe organische Farbstoffe; die ursprüngliche Farbe kehrt aber durch eine stärkere Säure oder mit der Zeit von selbst wieder. Wollen- und Seidenstoffe, Strohwaaren und Korbgeflechte werden durch schweflige Säure gebleicht (geschwefelt).

Schwefelsäure.



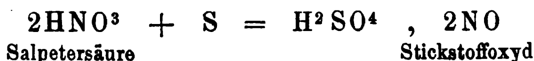
$H^2SO^4 = 98.$

Findet sich in geringer Menge in vulkanischen Gegenden, wo heisse Wasserdämpfe und Schwefelwasserstoff sich entwikkeln und ein Theil des letzteren durch den Sauerstoff der Luft direkt oxydirt wird.



$$H^2S + 2O^2 = H^2SO^4$$

Sie bildet sich beim Erhitzen von Schwefel mit Salpetersäure.



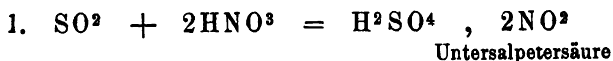
$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} + S = H^2SO^4 \ , \ \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2NO}$$

Ferner bei der Einwirkung von Chlor und Wasser auf Schwefel.



$$4H^2O + 3Cl^2 + S = H^2SO^4 \ , \ 6HCl$$

Vor allem aber wichtig ist ihre Bildung aus gasförmiger schwefliger Säure, Wasser und Salpetersäure. Hierbei sind mehrere Processe zu unterscheiden:



1. $SO^2 + 2HNO^3 = H^2SO^4 \ , \ \underset{\text{Untersalpetersäure}}{2NO^2}$



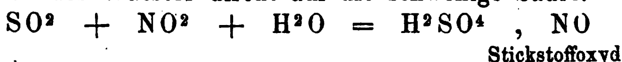
2. $3NO^2 + H^2O = 2HNO^3$, NO
Stickstoffoxyd



3. $2NO + O^2 = 2NO^2$

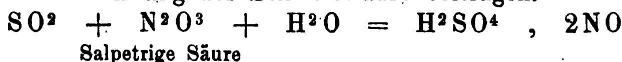
Die Salpetersäure wird zunächst in Untersalpetersäure verwandelt; diese zersetzt sich mit dem Wasser in Salpetersäure, welche von neuem auf schweflige Säure wirkt, und in Stickstoffoxyd, welches durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Untersalpetersäure wird, die alsdann durch Wasser wieder zersetzt wird.

Aber ein Theil der Untersalpetersäure wirkt auch unter Mithülfe des Wassers direkt auf die schweflige Säure.



$SO^2 + NO^2 + H^2O = H^2SO^4$, NO
Stickstoffoxyd

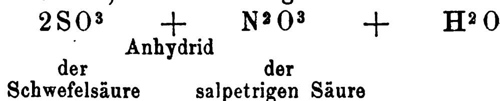
Da Untersalpetersäure bei Gegenwart von wenig Wasser Salpetersäure und salpetrige Säure bildet, so muss auch diese letztere zur Bildung der Schwefelsäure beitragen.



$SO^2 + N^2O^3 + H^2O = H^2SO^4$, 2NO
Salpetrige Säure

Dieser Process wird in grossem Maassstabe (in chemischen Fabriken) ausgeführt. Die schweflige Säure stellt man durch Verbrennen von Schwefel oder durch Glühen natürlicher Schwefelmetalle (Eisenkies = Schwefeleisen, Kupferkies = Schwefelkupfereisen, Zinkblende = Schwefelzink), oder der bei Hüttenprocessen entstandenen Schwefelmetalle (Steine) bei Luftzutritt in besonderen Oefen dar. Das Gas der schwefligen Säure strömt durch eine Anzahl grosser aus Bleiplatten construirter Räume (Bleikammern), in welche man gleichzeitig Wasserdämpfe und Salpetersäure leitet.*)

Bei diesem Process entsteht ausserdem, wenn Salpetersäure oder Untersalpetersäure überwiegen und es an Wasser fehlt, ein fester krystallisirter Körper, Bleikammerkrystalle genannt, $HSNO^5$, welche man gewöhnlich als



$2SO^3 + N^2O^3 + H^2O$
Anhydrid der Schwefelsäure — Anhydrid der salpetrigen Säure

*) Statt der letzteren leitet man auch ein Gemenge von gasförmiger Salpetersäure und Untersalpetersäure ein, welches durch Erhitzen von salpetersaurem Natron mit Schwefelsäure entwickelt wird.

betrachtet. Da sie sich beim Auflösen in Wasser in Schwefelsäure, Salpetersäure und Stickstoffoxydgas zersetzen, da überhaupt die in den Bleikammern sich bildende Schwefelsäure oft etwas Salpetersäure enthält, so muss sie durch erneuerte Berührung mit schwefliger Säure davon befreit (denitrificirt) werden.

In den Bleikammern sammelt sich eine Auflösung von Schwefelsäure in Wasser (verdünnte Schwefelsäure, Kammersäure), deren V. G. = 1,5 ist. Durch Erhitzen in Bleipfannen, später in Glas- oder Platinretorten, verdampft man das Wasser und erhält so zuletzt die Schwefelsäure (concentrirte oder englische Schwefelsäure).

Schwefelsäure ist eine farblose Flüssigkeit von Oelconsistenz, deren V. G. = 1,84 (bei 12°) ist; sie verwandelt sich (wenn sie weder Anhydrid noch Wasser enthält) bei 0° in eine feste krystallinische Masse, welche erst bei 10°,5 wieder schmilzt, aber noch weit unter ihrem Erstarrungspunkt flüssig bleiben kann. Sie siedet bei 325° und bildet dann dicke weisse Dämpfe. Sie ist eine der stärksten Säuren, zersetzt eine grosse Zahl von Verbindungen, und wirkt im höchsten Grade ätzend und zerstörend auf alle Theile des Organismus.

Sie zieht aus der Luft Wasser an. Vermischt man sie mit Wasser, so erhitzt sich das Ganze, oft bis zum Kochen, weshalb es mit Vorsicht geschehen muss. (Man lässt die Säure als dünnen Strahl in das Wasser fliessen, welches dabei durch Umrühren in fortdauernder kreisförmiger Bewegung erhalten wird.) Die Wärmeentwicklung und die gleichzeitige Volumverminderung ist eine Folge der chemischen Verbindung der Säure mit Wasser zu Hydraten. Das Gemisch von 100 Th. Schwefelsäure und 18⅜ Th. Wasser ist ein solches Hydrat, bestehend aus je 1 Mol. beider, $H^2SO^4 + aq$,*) welches ein V. G. = 1,78 hat, und bei 4° in den festen krystallisirten Zustand übergeht. Allein auch dieses Hydrat mischt sich noch unter Wärmeentwicklung mit Wasser, und wenn man noch ebensoviel hinzufügt, so ist die Volumverminderung am grössten, so dass offenbar ein zweites Hydrat, $H^2SO^4 + 2aq$, existirt.

*) aq statt H^2O, um auszudrücken, dass es als solches, als Hydrat- oder Krystallwasser vorhanden sei.

Verdünnte Schwefelsäure hat ein um so geringeres V. G., je mehr Wasser sie enthält. Beim Erhitzen steigt ihr Siedepunkt, während Wasserdämpfe entweichen, allmälig höher, bis er 325° erreicht, wobei die Säure als solche sich verflüchtigt.

Beim Erhitzen von Schwefelsäure mit Schwefel, Kohle, gewissen Metallen entwickelt sich das Anhydrid der schwefligen Säure (s. diese).

Die käufliche Schwefelsäure enthält ein wenig schwefelsaures Blei aufgelöst, welches sich beim Verdünnen mit Wasser niederschlägt. Für manche Zwecke reinigt man sie durch Destillation.

Durch Verwittern oder Rösten von Eisenkies (Schwefelkies) und Auslaugen stellt man Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) dar. Diesen erhitzt man, wobei er wasserfrei und zu basisch schwefelsaurem Eisenoxyd wird, welches man in thönernen Retorten destillirt, deren Vorlagen ein wenig Wasser oder Schwefelsäure enthalten.

Das Produkt heisst *rauchende Schwefelsäure* (Nordhäuser Vitriolöl).*) Es ist eine bräunliche ölige Flüssigkeit, deren V. G. = 1,85—1,9, welche an der Luft schwach raucht, und im übrigen die Eigenschaften der gewöhnlichen Schwefelsäure besitzt. Bei 0° setzen sich aus ihr Krystalle ab, welche $= H^2 S^2 O^7$ sind. Man kann sie als $H^2 SO^4 + SO^3$ = Schwefelsäure + Schwefelsäure-Anhydrid betrachten, oder als eine besondere Säure, dadurch entstanden, dass sich 2 Mol. Schwefelsäure vereinigt haben, und dabei die Elemente eines Mol. Wasser ausgetreten sind.



$$H^4 S^2 O^8 - H^2 O = H^2 S^2 O^7.$$

Man hat sie deshalb *Dischwefelsäure* genannt. Beim Erwärmen zerfällt die Verbindung in Schwefelsäure und in das Anhydrid derselben.

Die rauchende Schwefelsäure, deren Stärke je nach der Art der Darstellung verschieden ist, raucht an der Luft, weil sich aus ihr stets etwas von dem sehr flüchtigen Anhydrid in Dampfform entwickelt.

Schwefelsäure-Anhydrid. $SO^3 = 80$. Ein Gemenge

*) Gewöhnlich heisst die Schwefelsäure überhaupt Vitriolöl.

von Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoffgas, über schwach glühendes schwammiges Platin geleitet, liefert die Verbindung beider, $SO^2 + O = SO^3$, oder die bisher so genannte wasserfreie Schwefelsäure. Oder man erwärmt rauchende Schwefelsäure (oder die aus derselben erhaltene krystallisirte Verbindung) gelinde in einer Retorte, deren Vorlage stark abgekühlt ist. Das Anhydrid destillirt über und erstarrt zu einer weissen biegsamen krystallinischen Masse, während in der Retorte Schwefelsäure zurückbleibt.

Es verbreitet an der Luft dicke weisse Nebel, weil es schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist, und sein farbloser und unsichtbarer Dampf sich mit dem Wasser der Luft zu Schwefelsäure verbindet, die sich, da sie bei dieser Temperatur nicht flüchtig ist, zu flüssiger Säure verdichtet. Es schmilzt bei etwa 20°, siedet bei 35° und zerfliesst schnell an der Luft. Das Wasser zersetzt es unter starker Erhitzung, Zischen oder Detonation, wobei Schwefelsäure entsteht.



$$SO^3 + H^2O = H^2SO^4.$$

In starker Glühhitze zersetzt es sich in Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoffgas. Sein V. G. in Gasform ist = 80 (2,76 auf Luft bezogen); es ist also bei ihm 1 Vol. in Gasform = 1 Mol.; mithin macht es eine Ausnahme von der allgemeinen Regel: 1 Mol. = 2 Vol. in Gasform, die aber wohl nur scheinbar ist, weil sein Dampf in Folge von Dissociation vielleicht ein Gemenge von SO^2 und O im Vol.-Verhältniss von 2 : 1 ist.

Beim Erhitzen des Anhydrids mit Schwefel in verschlossenen Röhren entsteht flüssiges Schwefligsäure-Anhydrid.

Die Schwefelsäure findet ausgedehnte Verwendung in der Technik (Sodafabrikation etc.), der Pharmacie u. s. w.

Allgemeine Betrachtungen über die bisher abgehandelten Säuren.

Die bisher betrachteten Säuren sind:

Gruppe I.

HCl (Chlorwasserstoffsäure),
HBr (Bromwasserstoffsäure),
HJ (Jodwasserstoffsäure),
HFl (Fluorwasserstoffsäure).

Gruppe II.

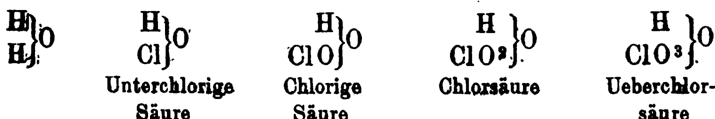
a. $HClO$ (Unterchlorige Säure),
$HClO^2$ (Chlorige Säure),
$HClO^3$ (Chlorsäure), ($HBrO^3$, HJO^3),
$HClO^4$ (Ueberchlorsäure).

b. H^2SO^3 (Schweflige Säure),
H^2SO^4 (Schwefelsäure).

Es sind sämmtlich Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoff durch ein Metall ersetzbar ist. Hat dieser Ersatz stattgefunden, so heisst die Verbindung ein Salz.*)

Die vier ersten (I) sind Säuren eines einfachen Radikals; die übrigen (II) sind Oxysäuren, d. h. Wasserstoffverbindungen eines sauerstoffhaltigen Radikals.

Jene sind vom Typus HCl (oder HH oder ClCl). Alle übrigen sind vom Typus H^2O, d. h. sie sind als Wasser zu betrachten, dessen Wasserstoff zur Hälfte durch ein sauerstoffhaltiges Radikal ersetzt ist. Sie bilden jedoch zwei Gruppen: die eine Gruppe (IIa) enthält im Mol. ein Atom H, und im Radikal ein einwerthiges Element (Cl, Br, J); die andere Gruppe (IIb) enthält im Mol. zwei At. H, im Radikal ein zweiwerthiges Element (S). Jene sind monohydrisch, diese sind dihydrisch; jene entsprechen einem Mol. Wasser, diese zweien.



Die Radikale ClO, ClO^2, ClO^3 sind einwerthig, gleich Cl und H.

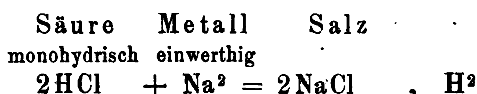


Die Radikale SO, SO^2 sind zweiwerthig; sie vertreten 2H. Sie haben die Fähigkeit, sich an die Stelle je eines H-Atoms in 2 Mol. Wasser zu setzen, und diese 2 Mol. zu einem einzigen zu verknüpfen.**)

*) Einleitung S. 24.
**) Einleitung S. 19.

Man sagt daher: Unterchlorige Säure ist (1 Mol.) Wasser, in welchem die Hälfte des H durch Cl ersetzt ist; Schwefelsäure ist (2 Mol.) Wasser, in welchem die Hälfte des H durch SO^2 ersetzt ist.

Alle diese Säuren bilden Salze, entweder durch direkte Einwirkung von Metallen, oder durch ihre Wechselzersetzung mit Basen. In jedem Fall aber tritt eine dem Wasserstoff aequivalente Menge Metall an die Stelle desselben. Die Mehrzahl der Metalle ist ein- oder zweiwerthig; 1 At. eines einwerthigen Metalls (K, Na, Ag) ist aequivalent 1 At. H; 1 At. eines zweiwerthigen Metalls (Ca, Zn, Pb, Cu etc.) ist aequivalent 2 At. Wasserstoff.

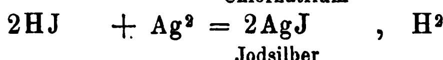


Säure — Metall — Salz

monohydrisch — einwerthig

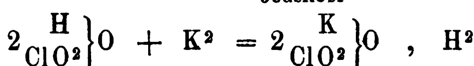
$$2HCl + Na^2 = 2NaCl \quad , \quad H^2$$

Chlornatrium



$$2HJ + Ag^2 = 2AgJ \quad , \quad H^2$$

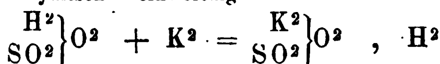
Jodsilber



$$2\left.\begin{matrix}H\\ClO^2\end{matrix}\right\}O + K^2 = 2\left.\begin{matrix}K\\ClO^2\end{matrix}\right\}O \quad , \quad H^2$$

Chlorsaures Kali

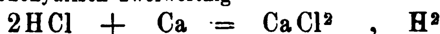
dihydrisch — einwerthig



$$\left.\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + K^2 = \left.\begin{matrix}K^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 \quad , \quad H^2$$

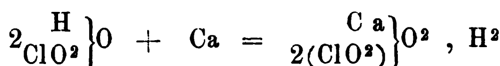
Schwefels. Kali

monohydrisch zweiwerthig



$$2HCl + Ca = CaCl^2 \quad , \quad H^2$$

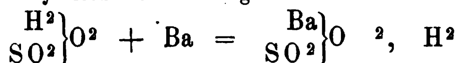
Chlorcalcium



$$2\left.\begin{matrix}H\\ClO^2\end{matrix}\right\}O + Ca = \left.\begin{matrix}Ca\\2(ClO^2)\end{matrix}\right\}O^2 \quad , \quad H^2$$

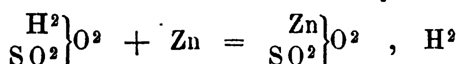
Chlorsaurer Kalk

dihydrisch — zweiwerthig



$$\left.\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + Ba = \left.\begin{matrix}Ba\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 \quad , \quad H^2$$

Schwefels. Baryt



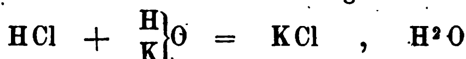
$$\left.\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + Zn = \left.\begin{matrix}Zn\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 \quad , \quad H^2$$

Schwefels. Zink

Viel häufiger entsteht ein Salz durch die Wechselwirkung

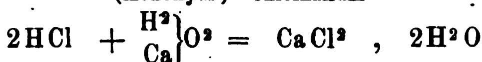
einer Säure und einer **Basis**. Eine Basis aber ist wiederum ein Körper vom Typus Wasser; sie ist gleichsam Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Metall ersetzt ist,*) und je nachdem ihr Mol. ein oder mehrere At. H enthält, d. h. je nachdem es einem oder mehreren Mol. Wasser entspricht, ist auch sie monohydrisch oder polyhydrisch.

Die Säuren der Gruppe I (H Cl u. s. w.) geben bei ihrer Wirkung auf Basen Anlass zur Entstehung von Haloidsalzen.**)



$$HCl + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = KCl \;,\; H^2O$$

(monohydr.) Chlorkalium



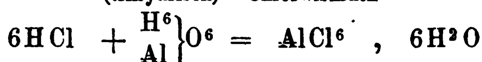
$$2HCl + \left.\begin{matrix}H^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 = CaCl^2 \;,\; 2H^2O$$

(dihydrisch) Chlorcalcium



$$3HCl + \left.\begin{matrix}H^3\\Bi\end{matrix}\right\}O^3 = BiCl^3 \;,\; 3H^2O$$

(trihydrisch) Chlorwismuth

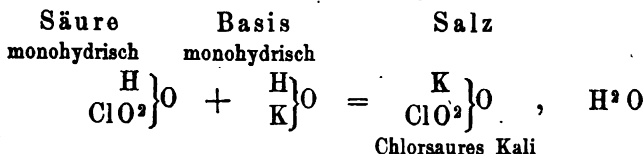


$$6HCl + \left.\begin{matrix}H^6\\Al\end{matrix}\right\}O^6 = AlCl^6 \;,\; 6H^2O$$

(hexahydr.) Chloraluminium

Stets werden 1 oder n Mol. Säure nöthig sein, und 1 oder n Mol. Wasser entstehen, je nachdem die Basis ein- oder n-werthiges Metall enthält (mono- oder polyhydrisch ist).

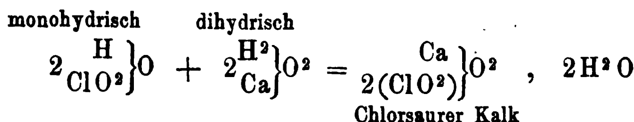
Die Säuren der Gruppe II (Oxysäuren) geben mit den Basen Oxysalze, dem Typus Wasser angehörig. Die Zahl der wirkenden Mol. hängt davon ab, ob die Säure monohydrisch (Gruppe IIa) oder dihydrisch (IIb) ist, und welchen Charakter die Basis in dieser Hinsicht trägt.



Säure monohydrisch — **Basis** monohydrisch — **Salz**

$$\left.\begin{matrix}H\\ClO^2\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\ClO^2\end{matrix}\right\}O \;,\; H^2O$$

Chlorsaures Kali



monohydrisch — dihydrisch

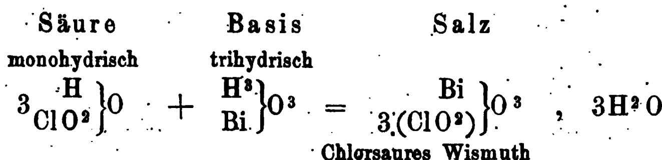
$$2\left.\begin{matrix}H\\ClO^2\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}H^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Ca\\2(ClO^2)\end{matrix}\right\}O^2 \;,\; 2H^2O$$

Chlorsaurer Kalk

---

*) Einleitung S. 24.

**) Einleitung S. 24.

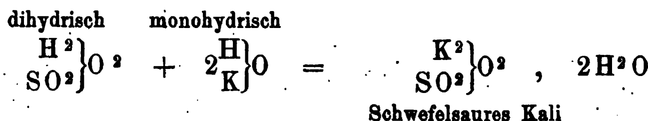


Säure | Basis | Salz

monohydrisch | trihydrisch

$$3\left.\begin{matrix}H\\ ClO^2\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H^3\\ Bi\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}Bi\\ 3(ClO^2)\end{matrix}\right\}O^3 ,\ 3H^2O$$

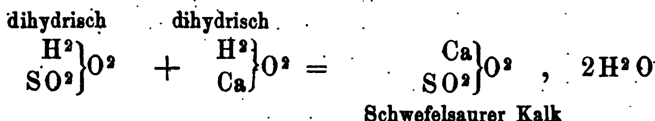
Chlorsaures Wismuth



dihydrisch | monohydrisch

$$\left.\begin{matrix}H^2\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left.\begin{matrix}H\\ K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K^2\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^2 ,\ 2H^2O$$

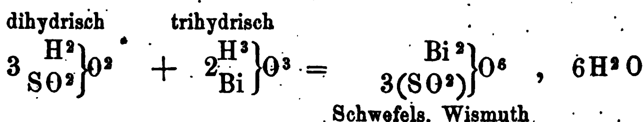
Schwefelsaures Kali



dihydrisch | dihydrisch

$$\left.\begin{matrix}H^2\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H^2\\ Ca\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Ca\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^2 ,\ 2H^2O$$

Schwefelsaurer Kalk



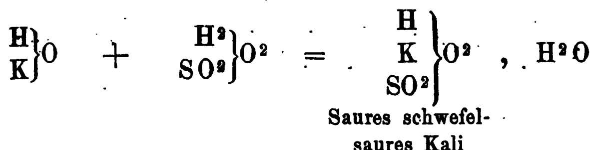
dihydrisch | trihydrisch

$$3\left.\begin{matrix}H^2\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left.\begin{matrix}H^3\\ Bi\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}Bi^2\\ 3(SO^2)\end{matrix}\right\}O^6 ,\ 6H^2O$$

Schwefels. Wismuth

Stets wirken Säure und Basis in dem Verhältniss auf einander, dass die Menge des Wasserstoffs in beiden gleich ist.*)

Da diejenigen Salze, in denen der ersetzbare Wasserstoff der Säuren durch ein Metall vollständig ersetzt ist, **normale Salze** heissen,**) so ist klar, dass monohydrische Säuren mit ebensolchen Basen, dihydrische Säuren mit ebensolchen Basen ausschliesslich normale Salze geben. Wenn aber eine dihydrische Säure auf eine monohydrische Basis wirkt, so kann unter Umständen nur 1 Mol. der letzteren in Thätigkeit kommen; alsdann tritt 1 At. des in der Basis enthaltenen einwerthigen Metalls an die Stelle eines At. Wasserstoff; von den 2 At. H der Säure wird also nur die Hälfte ersetzt. Die entstehenden Salze heissen **saure Salze**.



$$\left.\begin{matrix}H\\ K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H^2\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}H\\ K\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^2 ,\ H^2O$$

Saures schwefelsaures Kali

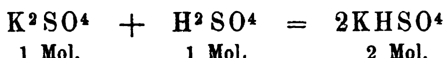
Gewöhnlich entstehen solche saure Salze aus den norma-

---

*) Einleitung S. 24.

**) Einleitung S. 27.

len durch Zusatz freier Säure; sie werden jedoch nicht als Aneinanderlagerung beider betrachtet, sondern es wird angenommen, dass hierbei 2 Mol. des sauren Salzes entstehen, z. B.



$$K^2SO^4 + H^2SO^4 = 2KHSO^4$$

1 Mol. — 1 Mol. — 2 Mol.

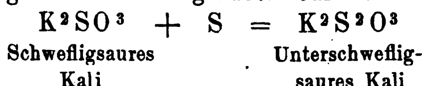
Reihe der Polythionsäuren.

Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff bilden noch eine Zahl von Säuren, deren Mol. jedoch 2, 3, 4 oder 5 At. Schwefel enthält, weshalb sie Polythionsäuren heissen. Alle enthalten 2 At. Wasserstoff, die durch Metalle ersetzbar sind; sie sind also dihydrisch. Sie sind viel leichter zersetzbar als die schweflige und Schwefelsäure (Monothionsäuren), einige sogar in dem Grade, dass sie kaum darstellbar sind.

Unterschweflige Säure,

(Dithionige Säure.)

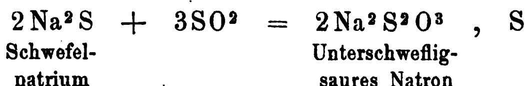
Ihre Salze bilden sich beim Kochen von Schwefel mit der Auflösung eines schwefligsauren Salzes.



$$K^2SO^3 + S = K^2S^2O^3$$

Schwefligsaures Kali — Unterschwefligsaures Kali

Ferner durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Auflösung von einem Schwefelmetall, wobei sich Schwefel abscheidet.



$$2Na^2S + 3SO^2 = 2Na^2S^2O^3 , S$$

Schwefelnatrium — Unterschwefligsaures Natron

Wichtig ist ferner ihre Bildung bei der Oxydation von Schwefelalkalien und der Einwirkung von Schwefel auf Alkalien oder deren Carbonate (s. Schwefelkalium).

Setzt man zur Auflösung eines ihrer Salze eine Säure, so wird die unterschweflige Säure zwar frei, zersetzt sich aber schnell, indem Schwefel sich abscheidet und schweflige Säure durch den Geruch bemerkbar wird.



$$Na^2S^2O^3 + 2HCl = 2NaCl , H^2O , SO^2 , S$$

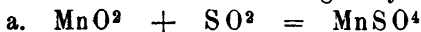
Chlornatrium

Die unterschweflige Säure ist demnach $= H^2S^2O^3$.

Unterschwefelsäure.

(Dithionsäure.)

Leitet man schweflige Säure durch in Wasser fein zertheiltes Mangansuperoxyd, so erhält man in Folge zweier gleichzeitigen Reaktionen eine Auflösung von schwefelsaurem und von unterschwefelsaurem Manganoxydul.



a. $MnO^2 + SO^2 = MnSO^4$

Schwefelsaures Manganoxydul



b. $MnO^2 + 2SO^2 = MnS^2O^6$

Unterschwefelsaures Manganoxydul

Je niedriger die Temperatur, um so mehr bildet sich von letzterem. Durch Zusatz von Baryumhydroxyd entsteht eine Auflösung von unterschwefelsaurem Baryt, während schwefelsaurer Baryt und Manganhydroxydul sich abscheiden, und durch Zersetzung jener mittelst Schwefelsäure erhält man die freie Unterschwefelsäure, aufgelöst in Wasser, von welchem man sie durch Verdunsten in gelinder Wärme, zuletzt unter der Luftpumpe befreit.

Sie bildet eine stark saure Flüssigkeit, die beim Erhitzen sich in Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäure zersetzt. Ebenso geben ihre Salze, welche sämmtlich in Wasser löslich sind, beim Erhitzen an und für sich, oder beim Erhitzen ihrer Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure schweflige Säure und Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze.

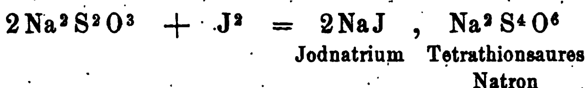
Die Unterschwefelsäure ist $= H^2S^2O^6$.

Trithionsäure.

Ihr Kalisalz bildet sich beim Erwärmen der Auflösung von saurem schwefligsaurem Kali mit Schwefel. Es ist $= K^2S^3O^6$, wonach die Säure $= H^2S^3O^6$ sein würde; sie lässt sich jedoch im freien Zustande nicht erhalten, da sie, durch eine stärkere Säure abgeschieden, in Schwefel, schweflige und Schwefelsäure zerfällt.

Tetrathionsäure.

Eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron löst Jod auf; hierbei entstehen Jodnatrium und tetrathionsaures Natron.



$$2Na^2S^2O^3 + J^2 = 2NaJ, \quad Na^2S^4O^6$$

Jodnatrium Tetrathionsaures Natron

Letzteres wird durch Zusatz von Alkohol niedergeschlagen. Stellt man in ähnlicher Art das Baryt- oder Bleisalz dar, so kann man daraus durch verdünnte Schwefelsäure die Tetrathionsäure, wenigstens in verdünntem Zustande, abscheiden. Eine solche Auflösung lässt sich etwas concentriren, zersetzt sich später jedoch in ähnlicher Art wie die vorige.

Aus der Zusammensetzung der Salze folgt, dass die Säure $= H^2S^4O^6$ ist.

Pentathionsäure.

Entsteht bei der gemeinschaftlichen Einwirkung von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff und Wasser. Auch ihre Auflösung lässt sich bis zu einem gewissen Grade concentriren, ehe sie sich in ähnlicher Art wie die vorige zersetzt. Sie ist $= H^2S^5O^6$.

Alle Polythionsäuren oder deren lösliche Salze, ausgenommen Unterschwefelsäure, geben mit Silbersalzen einen Niederschlag, der im ersten Augenblick weiss ist, sich aber schnell schwärzt; er besteht dann aus Schwefelsilber, welches bei den beiden letzten Säuren mit Schwefel gemengt ist; in der Flüssigkeit ist Schwefelsäure enthalten.

Die Constitution dieser Säuren ist noch problematisch.

Chlorschwefel.

Beide Elemente verbinden sich direkt in mehreren Verhältnissen zu flüssigen Körpern, welche der Ausgangspunkt für die Bildung einer Reihe von Verbindungen mit Sauerstoff (und Wasserstoff) sind, die zum Theil den angeführten Säuren des Schwefels entsprechen.

Selen, Se. Tellur, Te.

Zwei seltene Elemente, welche in Verbindung mit Metallen in der Natur hie und da vorkommen.

Sie reihen sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften

einerseits an den Schwefel, andererseits an das Antimon an; sie sind fest, schmelzbar und flüchtig, bilden gasförmige stark riechende Wasserstoffverbindungen von der Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs (also H^2Se, H^2Te) und je zwei Säuren, welche der schwefligen und Schwefelsäure entsprechen. Beide sind zweiwerthig.

Gruppe des Stickstoffs.

(Dreiwerthige Elemente.)

Stickstoff.

Atom = N = 14 (V. G.)
Mol. = N^2 = 28.

Vorkommen in der Luft, in Thier- und Pflanzenstoffen und deren fossilen Ueberresten (Steinkohlen), sowie in gewissen sekundären Mineralbildungen, an denen organische Stoffe Theil nahmen (Salpeter).

Man stellt das Stickgas am leichtesten aus der Luft dar, indem man sie ihres Sauerstoffs beraubt, z. B. dadurch, dass man Phosphor in einem abgesperrten Luftvolum verbrennt, und das entstandene Phosphorsäure-Anhydrid durch Wasser entfernt, oder dadurch, dass man sie über glühendes Kupfer leitet, welches sich mit ihrem Sauerstoff zu Kupferoxyd verbindet.

Farbloses permanentes Gas ohne hervorstechende Eigenschaften. Sein V. G. (= 14 gegen H) ist, auf Luft bezogen, = 0,97. 1 Liter = 1,2544 Grm., und 1 Grm. = 797 C. C. (stets bei 0° und 760 Mm). Unterhält weder das Verbrennen noch das Athmen.

Die atmosphärische Luft.

Sie ist keine Verbindung, sondern lediglich ein Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas; 100 Vol. bestehen aus 79 Vol. Stickgas und 21 Vol. Sauerstoffgas (nahezu das Raumverhältniss von 4 : 1). Manchfache chemische Processe, an denen die Thier- und Pflanzenwelt ebenso wie die Mineralmassen Theil haben, führen ihr fortwährend Sauerstoff zu oder entziehen ihr denselben, stehen aber der Art im Gleichgewicht, dass bei der enormen Grösse der Luftmasse das Verhältniss

beider Gase sich nicht merklich ändert. Die Gleichförmigkeit des Gemenges hat ihren physikalischen Grund in der Expansivkraft der Gase.

1 Liter = 1000 C. C. Luft wiegt bei 0° und unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 760 Mm. Höhe 1,293 Grm. Gemäss dem früher angeführten Gewicht von

1 Liter	Wasserstoff	= 0,0896	Grm.	=	1
1 „	Sauerstoff	= 1,4336	„	=	16
1 „	Stickstoff	= 1,2514	„	=	14
	ist das V. G. der Luft			=	14,43

1 Grm. Luft nimmt (unter den normalen Bedingungen) den Raum von 773,4 C. C. ein.

Hieraus berechnet sich, dass 100 Gewichtstheile Luft 76,7 Stickstoff und 23,3 Sauerstoff (Verhältniss nahezu $3\frac{1}{3}:1$) enthalten.

Die Luft enthält stets kleine und wechselnde Mengen Wasserdampf und Kohlensäure, und noch geringere Mengen anderer Stoffe, wodurch jene Zahlen etwas Schwankendes erhalten.*)

Den besten Beweis, dass die Luft lediglich ein Gemenge ist, liefert ihr Verhalten zum Wasser. Alles Wasser, welches mit Luft in Berührung steht, löst Luft auf. Da jedoch Stickgas und Sauerstoffgas eine verschiedene Löslichkeit haben, so löst das Wasser sie in einem anderen Verhältniss auf, als das ist, in welchem sie ursprünglich vorhanden waren. Nun lösen 1000 C. C. = 1 Liter Wasser 40 C. C. Sauerstoffgas, aber nur 20 C. C. Stickgas auf, mithin wird die im Wasser aufgelöste Luft reicher an Sauerstoff sein.

100 Vol. der im Wasser aufgelösten Luft können 34 Vol. Sauerstoff enthalten, ein Umstand, der für das Leben der Wasserbewohner von Bedeutung ist.

Die wichtigsten Vorgänge, welche der Luft Sauerstoff entziehen, sind: das Athmen der Menschen und Thiere, die Fäulniss- und Verbrennungsprocesse, und die Oxydation des in verwitternden Mineralmassen enthaltenen Eisen- und Man-

*) Aus diesen Gründen, und weil die Luft als ein Gemenge doch nicht überall und zu jeder Zeit absolut gleich zusammengesetzt ist, erscheint es unpassend, sie zur Einheit der Gas-Volumgewichte zu wählen, wie dies früher geschah.

ganoxyduls. Der Ersatz erfolgt durch den Sauerstoff, welchen die grünen Theile der Pflanzen am Licht entwickeln.

Die Zusammensetzung der Luft erfährt man, wenn man aus einem bestimmten Vol. den Sauerstoff durch irgend einen passenden Körper fortnimmt, und das Vol. des zurückbleibenden Stickstoffs misst. Versuche dieser Art heissen eudiometrische, weil man früher glaubte, die schlechte Beschaffenheit der Luft in geschlossenen Räumen voller Menschen, in gefüllten Schulzimmern, Hospitälern, Gefängnissen u. s. w. rühre von einem Mangel an Sauerstoff her, während es feststeht, dass der Gehalt an letzterem kaum je sich ändert, dass aber derartige Luft einer grossen Menge Kohlensäure (und Dämpfen organischer Körper) ihre schlechte Beschaffenheit verdankt.

Zu den besten Mitteln, den Sauerstoffgehalt der Luft (oder eines Gasgemenges überhaupt) zu bestimmen, gehört der Phosphor, der sich mit dem Sauerstoff zu phosphoriger Säure verbindet, welche man durch etwas Kaliumhydroxyd entfernt. Findet nach längerer Zeit keine Volumverminderung mehr statt, so stellt die Differenz der Volume den Sauerstoffgehalt dar. Oder man fügt ein bestimmtes Vol. Wasserstoffgas hinzu und lässt einen elektrischen Funken hindurchschlagen. Indem sich Wasser bildet, vermindert sich das Volum, und, gemäss der Zusammensetzung des Wassers, ist ein Drittel des verschwundenen Volums der im Gasgemenge enthaltene Sauerstoff. 100 Vol. Luft mit 50 Vol. Wasserstoffgas gemischt, hinterlassen nach erfolgter Verbrennung 87 Vol.; ein Drittel der verschwundenen 63 Vol. = 21 Vol. ist der Sauerstoff der Luft.

Genaue Versuche dieser Art erfordern sorgfältig getheilte (graduirte) Gefässe; Quecksilber als Sperrungsmittel und Correktionen für den Druck, die Temperatur und die Feuchtigkeit der Gase.

Den Wassergehalt der Luft findet man, indem man ein bestimmtes grösseres Luftvolum durch ein zuvor gewogenes Gefäss mit Schwefelsäure leitet.*)

Ueber die Verbrennung in der Luft s. Kohlenstoff.

*) Wegen der Kohlensäure s. diese.

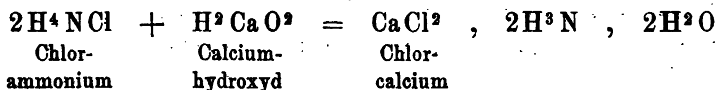
Ammoniak.

$H^3N = 17.$

V. G. = 8,5.

Stickstoff und Wasserstoff verbinden sich direkt nicht mit einander, wohl aber, wenn beide bei Zersetzungen gleichzeitig frei werden. So bildet sich Ammoniak bei der trockenen Destillation und bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Körper, sowie beim Erhitzen der meisten stickstoffhaltigen Verbindungen mit starken Basen (den Hydroxyden von Kalium, Natrium, Baryum oder Calcium).

Man stellt es dar durch Erhitzen von Chlorammonium (Salmiak) mit Calciumhydroxyd.



$$2H^4NCl + H^2CaO^2 = CaCl^2 , 2H^3N , 2H^2O$$

Chlorammonium	Calciumhydroxyd	Chlorcalcium

Das sich entwickelnde Gas sammelt man über Quecksilber auf.

Das Ammoniakgas ist farblos, von eigenthümlichem Geruch. Es ist 8,5mal schwerer als Wasserstoffgas, oder sein V. G. ist, auf Luft bezogen, = 0,59; 1 Liter wiegt 0,7616 Grm. Durch Kältemischungen oder starken Druck geht es in den flüssigen Zustand über und bei — 80° wird das flüssige fest.

Leitet man Ammoniakgas über glühende Metalle (Eisen, Kupfer), so zerfällt es in ein Gemenge von Stickgas und Wasserstoffgas.

Lässt man durch 1 Vol. Ammoniakgas fortdauernd elektrische Funken gehen, so nimmt sein Vol. zu, bis es schliesslich das doppelte ist. Es ist dann gleichfalls in ein Gemenge seiner Bestandtheile verwandelt. Fügt man diesen 2 Volumen $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlor hinzu und lässt das Ganze über Wasser stehen, so bildet sich Chlorwasserstoffgas, welches sich im Wasser auflöst, und es bleibt $\frac{1}{2}$ Vol. Stickgas zurück.

Leitet man 1 Vol. Ammoniak über glühendes Kupferoxyd, so verbindet sich der Sauerstoff desselben mit dem Wasserstoff zu Wasser und $\frac{1}{2}$ Vol. Stickgas wird frei.

Aus diesen Versuchen erfolgt, dass im Ammoniak 1 Vol. Stickgas mit 3 Vol. Wasserstoffgas verbunden ist, und dass

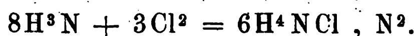
sich diese 4 Vol. zu 2 Vol. Ammoniakgas verdichtet haben. Dasselbe folgt unmittelbar aus dem V. G. der drei Gase:

1 Vol. Stickgas	= 14	
3 „ Wasserstoffgas	= 3	
	17	= 2 Vol.,

da 1 Vol. Ammoniakgas = 8,5 ist.

1 Vol. Ammoniakgas enthält also ½ Vol. Stickgas und 1½ Vol. Wasserstoffgas.

Durch Chlor wird es unter Feuererscheinung zersetzt, wobei ¼ des Stickstoffs frei wird und Chlorammonium sich bildet.



$$8H^3N + 3Cl^2 = 6H^4NCl\ ,\ N^2.$$

Wasser löst Ammoniakgas in sehr grosser Menge auf; z. B. bei 15° absorbirt 1 Vol. Wasser 727 Vol. des Gases; diese Lösung hat ein V. G. = 0,8858; sie besitzt den Geruch des Gases, reagirt alkalisch, ist ätzend, verliert aber das Ammoniak durch anhaltendes Kochen. Sie findet vielfache Anwendung als Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist, Liquor Ammonii caustici).

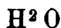
Brennende Körper erlöschen im Ammoniakgas; unter geeigneten Umständen verbrennt es selbst in Luft oder Sauerstoffgas (s. Salpetersäure).

Das Ammoniak als Typus anderer Verbindungen.

Wir haben gesehen, dass 1 At. Chlor (Brom, Jod, Fluor) sich mit 1 At. Wasserstoff verbindet, dass dagegen 1 At. Sauerstoff (Schwefel) sich mit 2 At. Wasserstoff vereinigt. Indem wir in dem Wasserstoffatom die Einheit der Verwandtschaftsgrösse sahen, nannten wir Chlor etc. einwerthige, Sauerstoff etc. zweiwerthige Elemente, und stellten

Chlorwasserstoff und Wasser





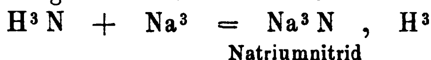
HCl H^2O

als Typen vieler ähnlichen Verbindungen hin.

In der dritten wichtigen Wasserstoffverbindung, dem Ammoniak, ist 1 At. Stickstoff mit drei At. Wasserstoff vereinigt. Der Stickstoff ist demnach ein dreiwerthiges Element, und wird, wenn nöthig, $\overset{'''}{N}$ bezeichnet. Das Ammoniak aber wird zum Typus für eine grosse Zahl analoger Körper,

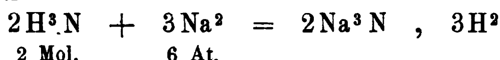
welche einerseits 3 At. H oder an deren Stelle 3 At. eines anderen einwerthigen Elements, und andererseits 1 At. Stickstoff oder 1 At. eines anderen dreiwerthigen Elements (Phosphor, Arsen) enthalten.

Während 1 Mol. Chlorwasserstoff zur vollständigen Zersetzung 1 At. Natrium bedarf, 1 Mol. Wasser deren zwei nöthig hat, verlangt 1 Mol. Ammoniak 3 At. Natrium.



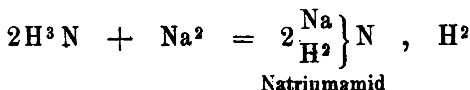
$$H^3N + Na^3 = \underset{\text{Natriumnitrid}}{Na^3N}, \; H^3$$

oder eigentlich



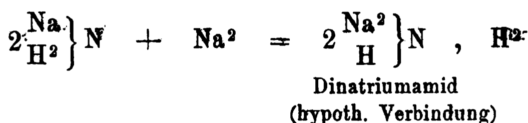
$$\underset{\text{2 Mol.}}{2H^3N} + \underset{\text{6 At.}}{3Na^2} = 2Na^3N, \; 3H^2$$

Aber gleichwie bei der Einwirkung des Natriums auf Wasser (S. 51) tritt das Metall nicht sofort an die Stelle sämmtlichen Wasserstoffs, sondern zunächst wirkt auf 1 Mol. Ammoniak 1 At. Natrium ein; es entsteht ein Körper, Natriumamid genannt, der gleichsam Ammoniak ist, in welchem 1 At. H durch 1 At. Na ersetzt ist:



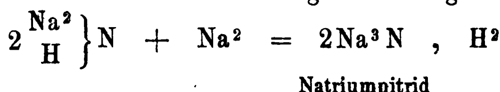
$$2H^3N + Na^2 = \underset{\text{Natriumamid}}{2\left.\begin{matrix}Na\\H^2\end{matrix}\right\}N}, \; H^2$$

Durch weitere Einwirkung von Natrium wird ein zweites Wasserstoffatom ersetzt.



$$2\left.\begin{matrix}Na\\H^2\end{matrix}\right\}N + Na^2 = \underset{\substack{\text{Dinatriumamid}\\\text{(hypoth. Verbindung)}}}{2\left.\begin{matrix}Na^2\\H\end{matrix}\right\}N}, \; H^2$$

Schliesslich wird die Vertretung vollständig:



$$2\left.\begin{matrix}Na^2\\H\end{matrix}\right\}N + Na^2 = \underset{\text{Natriumnitrid}}{2Na^3N}, \; H^2$$

Eine solche Substitution des Wasserstoffs, hier wie in allen ähnlichen Fällen, lässt sich Atom für Atom auch durch Chlor voraussetzen, welches die Körper ClH^2N, Cl^2HN, Cl^3N bilden wird.

Aber die grösste Zahl der Verbindungen vom Typus des Ammoniaks trifft man unter den organischen, weil es Atomgruppen (z. B. Kohlenwasserstoffe) giebt, welche einwerthig sind, und den Wasserstoff des Ammoniaks Atom für Atom

ersetzen. Hierher gehört z. B. die Gruppe C^2H^5 = Aethyl, welche liefert


$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H^2\end{matrix}\right\}N$,
Aethylamin


$\left.\begin{matrix}2C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}N$,
Diäthylamin


$3C^2H^5.N$
Triäthylamin

Der Charakter der drei typischen Wasserstoffverbindungen HCl, H^2O, H^3N ist ein ganz verschiedener. Das Wasser, an sich neutral, löst Chlorwasserstoff zu einer stark sauren, Ammoniak zu einer stark alkalischen Flüssigkeit auf, und diese neutralisiren sich wieder gegenseitig, indem sie denselben Körper liefern, der bei der Berührung von trocknem Chlorwasserstoffgas und Ammoniak sich bildet, ein festes, weisses Salz, Chlorammonium (Salmiak) (s. Ammonium).

Chlor- (Brom-) und Jodstickstoff.

Wie schon gesagt, lässt sich Chlor an die Stelle des Wasserstoffs im Ammoniak setzen. Man kennt bis jetzt nur das Endprodukt, Cl^3N, Trichloramin (Chlorstickstoff), welches bei der Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Ammoniak oder dessen Salze sich bildet. Es ist eine gelbe Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und schwerer als dieses.

Durch Behandlung mit Bromkalium entsteht aus ihm das Tribromamin, Br^3N.

Aus Jod und Ammoniak erhält man feste braunschwarze Körper, und zwar, wie es scheint, je nach Umständen, Dijodamin, $\left.\begin{matrix}H\\ J^2\end{matrix}\right\}N$, oder Trijodamin, J^3N, welche man gewöhnlich Jodstickstoff nennt.*)

Alle diese Verbindungen detoniren mit grosser Gewalt beim Reiben oder Erhitzen, und besonders ist der Chlorstickstoff ein höchst gefährlicher Körper.

Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

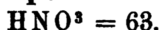
Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich direkt nicht mit einander. Bei Gegenwart von Wasserstoff jedoch entstehen

---

*) Wahrscheinlich existirt auch $\left.\begin{matrix}H^3\\ J^3\end{matrix}\right\}N^2$, dem Typus H^6N^2 oder 2 Mol. Ammoniak (Diamin) entsprechend.

zwei Säuren, salpetrige und Salpetersäure, mittelst deren die übrigen Verbindungen erhalten werden.

Salpetersäure.

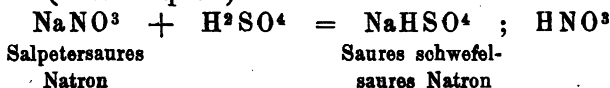


$HNO^3 = 63.$

Aktiver Sauerstoff (Ozon) verbindet sich mit Wasser und Stickstoff zu Salpetersäure; deshalb entsteht sie durch den Einfluss elektrischer Funken auf ein feuchtes Gemenge der beiden Gase. Wenn Wasserstoff in atmosphärischer Luft verbrennt, so enthält das Wasser ein wenig Salpetersäure.

Am wichtigsten aber ist ihre Bildung bei der Wirkung des Sauerstoffs auf Ammoniak. Ein Gemenge beider Gase verbrennt mit Hülfe von Platin und unter Bildung von Salpetersäure (unter Umständen salpetriger Säure) und Wasser. Das durch Fäulniss organischer stickstoffhaltiger Körper in den oberen Bodenschichten entstandene Ammoniak verwandelt sich durch den Sauerstoff der Luft und bei Gegenwart von Basen in Salpetersäure (s. Salpeterbildung).

Darstellung. Man destillirt ein salpetersaures Salz mit Schwefelsäure, und wählt dazu vorzugsweise salpetersaures Natron (Natronsalpeter).



$$NaNO^3 + H^2SO^4 = NaHSO^4 ; HNO^3$$

Salpetersaures Natron — Saures schwefelsaures Natron

Die Salpetersäure destillirt und wird in einer abgekühlten Vorlage verdichtet.

Da Na = 23	2H = 2	H = 1
N 14	S = 32	N = 14
3O 48	4O = 64	3O = 48
85	98	63

so liefern 85 Gth. salpetersaures Natron und 98 Th. Schwefelsäure 63 Th. Salpetersäure, oder 100 Th. jenes Salzes geben 74 Th. Säure.

Früher benutzte man salpetersaures Kali (Kalisalpeter), KNO^3. Da 1 At. Kalium = K = 39, so wiegt 1 Mol. des Salzes

K =	39
N	14
3O	48
	101

und man erhielt aus 101 Th. desselben auch nur 63 Th. oder aus 100 Th. 62,4 Th. Säure. Diese geringere Menge und der höhere Preis des Kalisalpeters sind der Grund zur Wahl des Natronsalzes.

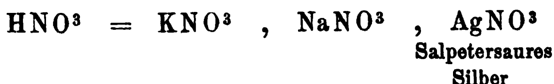
Die Salpetersäure, HNO^3, ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, welche neben der Schwefelsäure zu den stärksten und ätzendsten Säuren gehört. Ihr V. G. ist = 1,52, ihr Siedepunkt = 86°; in sehr niederer Temperatur wird sie fest. Am Licht und beim Kochen wird sie gelb, weil sich ein Theil in Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure zersetzt. Leitet man ihre Dämpfe durch ein glühendes Rohr, so erhält man bei sehr hoher Temperatur Stickstoff, Sauerstoff und Wasser.

Sie verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat, welches aus 2 Mol. Salpetersäure und 3 Mol. Wasser besteht, $2HNO^3 + 3aq$. Schon aus der Luft zieht sie Wasser an und raucht in Folge dessen schwach. Das Hydrat hat ein V. G. = 1,42, siedet erst bei 123° und ist am Licht und beim Kochen unveränderlich.

Die käufliche Salpetersäure ist stets wasserhaltig, wiewohl in verschiedenem Grade. Ihr alter technischer Name ist Scheidewasser, weil sie Silber auflöst, Gold aber nicht, und deshalb zur Scheidung beider Metalle dient.

Die Salpetersäure ist eine oxydirende Säure; sie verwandelt Schwefel und schweflige Säure in Schwefelsäure, Phosphor in Phosphorsäure, Kohle in Kohlensäure, wobei meistens Stickstoffoxydgas frei wird. Sie löst die Metalle (ausser Gold und Platin) auf, wobei sich salpetersaure Salze bilden, und in der Regel gleichfalls Stickstoffoxyd frei wird.

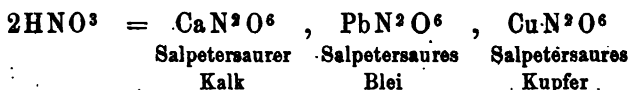
Die Salpetersäure enthält 1 At. Wasserstoff; sie ist mithin eine monohydrische Säure. In ihren Salzen ist daher dieses Wasserstoffatom durch ein Aeq. Metall ersetzt. Ist das Metall einwerthig, gleich dem Wasserstoff selbst, so bilden 1 Mol. Säure 1 Mol. Salz. Z. B.



$HNO^3 = KNO^3$, $NaNO^3$, $AgNO^3$

Salpetersaures Silber

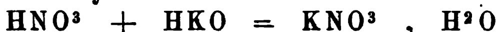
Ist das Metall aber zweiwerthig, so tritt sein Atom in 2 Mol. Säure ein, die es gleichsam verbindet. Z. B.



$$2HNO^3 = CaN^2O^6 \quad , \quad PbN^2O^6 \quad , \quad CuN^2O^6$$

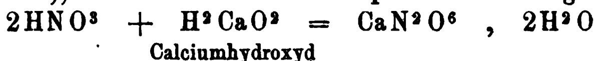
Salpetersaurer Kalk — Salpetersaures Blei — Salpetersaures Kupfer

Bildet sich ein salpetersaures Salz durch die Wechselwirkung zwischen der Säure und einer Basis, so geht die Reaktion zwischen je einem Mol. vor sich, wenn die Basis gleichfalls monohydrisch ist. Z. B.



$$HNO^3 + HKO = KNO^3 \quad , \quad H^2O$$

Ist letztere aber dihydrisch (enthält sie ein zweiwerthiges Metall), so sind auch 2 Mol. Salpetersäure nöthig. Z. B.



$$2HNO^3 + H^2CaO^2 = CaN^2O^6 \quad , \quad 2H^2O$$

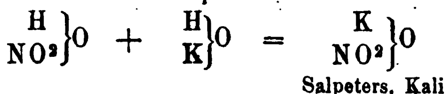
Calciumhydroxyd

Die Salpetersäure ist gleich ihren Salzen vom Typus Wasser, und ihre typische Formel ist



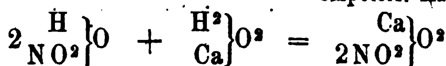
$$\left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O$$

d. h. sie ist gleichsam Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch die Atomgruppe NO^2, welche also einwerthig ist, vertreten wird. Diese Atomgruppe heisst im freien Zustande fälschlich Untersalpetersäure. Wir haben mithin



$$\left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} K \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O$$

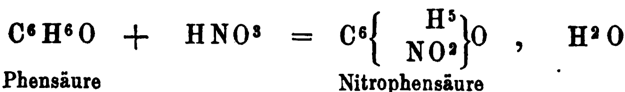
Salpeters. Kali



$$2\left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H^2 \\ Ca \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} Ca \\ 2NO^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

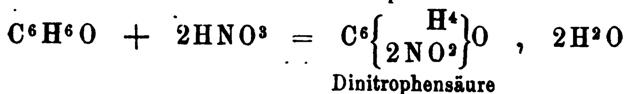
Salpeters. Kalk

Wenn Salpetersäure auf organische Verbindungen einwirkt, so setzt sich sehr oft 1 oder n At. NO^2 an die Stelle von 1 oder n At. H, je nachdem 1 oder n Mol. Salpetersäure wirksam sind. Z. B.



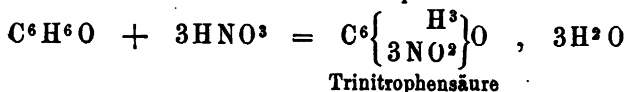
$$C^6H^6O + HNO^3 = C^6\left\{\begin{matrix} H^5 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O \quad , \quad H^2O$$

Phensäure — Nitrophensäure



$$C^6H^6O + 2HNO^3 = C^6\left\{\begin{matrix} H^4 \\ 2NO^2 \end{matrix}\right\} O \quad , \quad 2H^2O$$

Dinitrophensäure

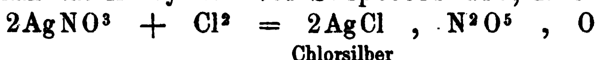


$$C^6H^6O + 3HNO^3 = C^6\left\{\begin{matrix} H^3 \\ 3NO^2 \end{matrix}\right\} O \quad , \quad 3H^2O$$

Trinitrophensäure

Viele solcher Nitroverbindungen sind intensiv gelb, daher organische Stoffe (Haut, Federn, Wolle) durch Salpetersäure gelb gefärbt werden.

Durch Erwärmen von salpetersaurem Silber in Chlor erhält man das Anhydrid der Salpetersäure, N^2O^5.



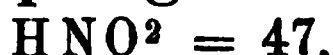
$$2AgNO^3 + Cl^2 = \underset{\text{Chlorsilber}}{2AgCl} \ , \ N^2O^5 \ , \ O$$

Ein krystallisirter, schmelzbarer und flüchtiger Körper, der sich mit Wasser in Salpetersäure umsetzt, aber sehr leicht und sogar freiwillig unter Explosion sich zerlegt.

Salpetersäure findet vielfache Verwendung (z. B. zur Schwefelsäure-Fabrikation, zum Auflösen von Metallen).

Königswasser heisst ein Gemisch aus Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure. Beide Säuren zersetzen sich beim Erwärmen und unter anderen Produkten tritt Chlor auf, so dass das Königswasser gleich diesem wirkt, z. B. viele Metalle, (auch Gold und Platin) auflöst.

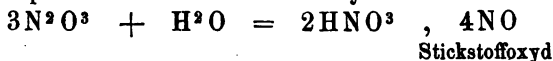
Salpetrige Säure.



$$HNO^2 = 47.$$

Ist im freien Zustande unbekannt.

Mischt man 1 Vol. Sauerstoffgas mit 4 Vol. Stickstoffoxydgas und kühlt stark ab, so verdichtet sich eine blaue, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche tief gelbrothe Dämpfe von starkem stechendem Geruch bildet. Dies ist das Anhydrid der salpetrigen Säure, N^2O^3. Mit Wasser zersetzt es sich zu Salpetersäure und Stickstoffoxyd.



$$3N^2O^3 + H^2O = 2HNO^3 \ , \ \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{4NO}$$

Schmilzt man salpetersaures Kali oder Natron, so entstehen salpetrigsaure Salze, während Sauerstoff entweicht. Leichter entstehen sie bei Zusatz von Blei, welches sich in Bleioxyd verwandelt. Selbst Auflösungen von salpetersauren Salzen werden durch feinzertheilte Metalle (z. B. Zink) zu salpetrigsauren.

Das salpetrigsaure Kali ist KNO^2; es entwickelt, gleich

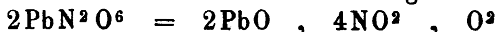
den übrigen, mit Schwefelsäure gelbrothe Dämpfe des Anhydrids. Die Säure ist monohydrisch. Ihre Verbindung mit Schwefelsäure s. S. 64.

Untersalpetersäure.



$NO^2 = 46$ oder $N^2O^4 = 92$.

Darstellung durch Abkühlung eines Gemisches von 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Stickstoffoxyd, oder durch Erhitzen von salpetersaurem Blei in einer Retorte mit abgekühlter Vorlage.

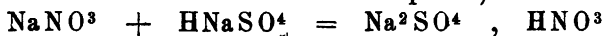


$$2PbN^2O^6 = \underset{\text{Bleioxyd}}{2PbO}, 4NO^2, O^2$$

Unter – 10° fest, weiss, darüber eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche bei 22° siedet, und (auch bei gewöhnlicher Temperatur) dunkelgelbrothe Dämpfe von heftigem Geruch, ähnlich dem Anhydrid der salpetrigen Säure bildet. Das V. G. des Dampfes ist = 46, woraus zu folgen scheint, dass 1 Mol. = N^2O^4 = 92 ist. In 1 Vol. ist 1 Vol. Stickgas und 2 Vol. Sauerstoffgas enthalten.

Dieser Körper ist keine Säure, sein (bisheriger) Name also falsch. Er giebt mit den Basen ein Gemisch von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen. Mit Wasser zersetzt er sich, und bildet Salpetersäure und Stickstoffoxyd (s. Schwefelsäure S. 64).

Salpetersäure zersetzt sich in höherer Temperatur in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser (S. 83). Wenn man bei Darstellung jener 2 Mol. Salpeter gegen 1 Mol. Schwefelsäure nimmt, so destillirt 1 Mol. Salpetersäure (S. 82). Erhitzt man dann stärker, so wirkt das saure schwefelsaure Salz auf die unzersetzte Hälfte des Salpeters, und es sollte



$$NaNO^3 + HNaSO^4 = \underset{\text{Schwefels. Natron}}{Na^2SO^4}, HNO^3$$

sein, allein bei dieser höheren Temperatur zerfällt der grösste Theil des zweiten Mol. Salpetersäure wie angeführt; Untersalpetersäure löst sich in der destillirten Salpetersäure auf, färbt sie roth und macht sie stark rauchend. Eine derartige Säure heisst r a u c h e n d e Salpetersäure. Durch gelindes Erwärmen in einer Retorte entweicht daraus die Untersalpetersäure, was gleichfalls ein leichter Weg zu ihrer Darstellung ist.

Stickstoffoxyd.

$NO = 30$ (V. G. = 15).

Stickstoffoxyd entsteht, wenn Salpetersäure auf gewisse Elemente, namentlich Metalle, wirkt (S. 83). Man erhält es daher, wenn man z. B. Kupfer mit Salpetersäure erwärmt.



$$8HNO^3 + 3Cu = 3CuN^2O^6 \;,\; 4H^2O \;,\; 2NO$$

Salpeters. Kupfer

Statt des Kupfers dienen auch Silber oder Quecksilber.

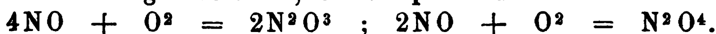
Farbloses, bis jetzt nicht condensirtes Gas, dessen V. G. = 15 (gegen Luft = 1,038) ist. Wird in 1 Vol. ein Metall (z. B. Natrium) erhitzt, so bleibt ½ Vol. Stickgas übrig. Da nun

1 Vol. Stickstoffoxyd = 15
½ „ Stickgas = 7
so enthält es ½ Vol. Sauerstoffgas = 8

Oder 1 Vol. Stickgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben 2 Vol. Stickstoffoxydgas.

Es unterhält die Verbrennung glühender Kohle und brennenden Phosphors fast ebenso lebhaft wie Sauerstoffgas.

An der Luft bildet es rothe Dämpfe und unterscheidet sich dadurch von allen anderen Gasen. Diese rothen Dämpfe sind das Anhydrid der salpetrigen Säure, oder, bei hinreichender Menge Sauerstoff, Untersalpetersäure.



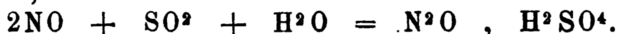
$$4NO + O^2 = 2N^2O^3 \;;\; 2NO + O^2 = N^2O^4.$$

Stickstoffoxydgas löst sich wenig in Wasser, reichlicher in den Lösungen gewisser Metallsalze, z. B. der Eisenoxydulsalze, welche dadurch dunkel gefärbt werden.

Stickstoffoxydul.

$N^2O = 44$ (V. G. = 22).

Diese niedrigste Oxydationsstufe des Stickstoffs entsteht, wenn dem Stickstoffoxyd die Hälfte des Sauerstoffs entzogen wird. Dies geschieht z. B. durch das Anhydrid der schwefligen Säure, durch Eisen oder Zink, stets bei Gegenwart von Wasser. Dabei entstehen Schwefelsäure oder die Oxyde jener Metalle, und das Vol. des Gases reducirt sich auf die Hälfte.



$$2NO + SO^2 + H^2O = N^2O \;,\; H^2SO^4.$$

Oder man erhitzt salpetersaures Ammoniak, welches in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt.



$H_4N_2O_3 = N_2O, 2H_2O$

Salpeters. Ammoniak

Farbloses Gas von schwachem Geruch, welches durch einen Druck von 50 Atmosphären flüssig wird; diese Flüssigkeit siedet bei sehr niedriger Temperatur, und wird dabei zum Theil fest.

Das V. G. des Stickstoffoxydulgases ist = 22 (gegen Luft = 1,524).*) Da

	1 Vol. Stickgas	= 14
	½ „ Sauerstoffgas	= 8
so sind diese 1½ Vol. verdichtet zu 1 Vol.		= 22

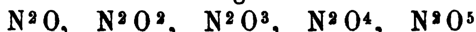
Dasselbe ergiebt sich aus seiner Bildung aus Stickstoffoxyd, sowie daraus, dass beim Verbrennen von Natrium in dem Gase das Vol. des zurückbleibenden Stickgases dasselbe ist.

Brennende oder glühende Körper, wie Schwefel, Phosphor, Kohle, Metalle, verbrennen im Stickstoffoxydul mit fast gleicher Energie wie in Sauerstoffgas. Mit Wasserstoffgas bildet es eine Art Knallgas.

Wasser absorbirt etwa ⅗ seines Volums vom Gase; man muss es deshalb über warmem Wasser aufsammeln.

Das reine Gas wirkt, eingeathmet, aufregend, berauschend.

Stickstoff und Sauerstoff geben also fünf Verbindungen:



N_2O, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5

worin die Sauerstoffmengen sich = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 verhalten. Die dritte und fünfte Verbindung sind Säure-Anhydride, aber nur in der mitten innestehenden dritten, N_2O_3, sind die Verwandtschaftseinheiten beider Elemente gleich, $\overset{'''}{N}_2\overset{''}{O}_3$

Phosphor.

At. = P = 31.

V. G. = 62, Mol. = P^4 = 124.

Kommt in Form phosphorsaurer Salze im Mineralreich vor; indem dieselben von den Pflanzen aufgenommen werden,

---

*) Stickstoffoxydul und gasförmige Kohlensäure haben genau gleiches V. G.

gehen sie durch die Pflanzennahrung in den Körper über. Der organische Theil der Knochen besteht aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk; im Harn ist phosphorsaures Natron, phosphorsaure Magnesia etc. enthalten; im Fleisch und Blut, in der Milch und anderen Flüssigkeiten des Körpers findet man phosphorsaure Salze.

Darstellung. Die durch Brennen von organischen Stoffen befreiten Knochen werden, gepulvert, mit verdünnter Schwefelsäure angerührt; unter Entwicklung von Kohlensäure schlägt sich schwefelsaurer Kalk (Gips) nieder, in der Flüssigkeit ist Phosphorsäure (nicht frei von Kalk) enthalten. Man dampft sie ein, setzt Kohlenpulver hinzu, trocknet die Masse aus, und glüht sie in thönernen Retorten. Die Kohle reducirt die Phosphorsäure, und es entwickeln sich Kohlenoxydgas und Phosphordämpfe; letztere verdichten sich in Vorlagen, in denen sich der Phosphor unter Wasser sammelt. Er wird gereinigt und in Formen gegossen.

Fester, gelblichweisser, stark durchscheinender Körper, in der Kälte spröde, bei mittlerer Temperatur weich wie Wachs; V. G. = 1,82. Er schmilzt bei 44° zu einer farblosen Flüssigkeit; hat einen ganz eigenthümlichen (sogenannten knoblauchartigen) Geruch, und stösst an der Luft weisse Dämpfe aus (oxydirt sich und bildet phosphorige Säure); dabei leuchtet er im Dunkeln (woher sein Name). Dieses Leuchten findet nur in sauerstoffhaltigen Gasen statt, und ist also eine Folge seiner Oxydation. Mit Luft und Wasser in Berührung, verwandelt er den Sauerstoff jener in aktiven, der theils frei (als Ozon) auftritt, theils (als Antozon) sich mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet (s. Sauerstoff). Die bei der Oxydation des Phosphors an der Luft freiwerdende Wärme bringt grössere Mengen zum Schmelzen; steigert sie sich bis zu einem gewissen Punkt, so verbrennt der Phosphor mit leuchtender Flamme zu Phosphorsäure-Anhydrid. Er wird deshalb unter Wasser aufbewahrt und erfordert im trocknen Zustande grosse Vorsicht.

Phosphor löst sich in Schwefelkohlenstoff, Schwefelphosphor, Chlorphosphor, weniger leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Steinöl u. s. w.

Wenn flüssiger Phosphor langsam erkaltet, so krystallisirt

er in regulären Formen; dieselben Krystalle setzen sich ab, wenn Phosphor im luftleeren Raume oder in sauerstofffreien Gasen durch mässige Wärme in Gas verwandelt wird; sie entstehen ferner in Lösungen des Phosphors. Sie sind farblos und durchsichtig. Ihnen gegenüber erscheint der gewöhnliche rasch erkaltete Phosphor amorph.

Geschmolzener Phosphor siedet bei 290°; das Phosphorgas (Phosphordampf) ist farblos und hat ein V. G. = 62 (auf Luft bezogen = 4,3).*)

Wird flüssiger Phosphor einige Zeit einer Temperatur über 200° ausgesetzt, so verwandelt er sich allmälig unter Freiwerden von Wärme in einen festen rothen oder braunen Körper, rothen Phosphor, der eine allotropische Modifikation des gewöhnlichen ist; am leichtesten erfolgt diese Umwandlung, wenn man Phosphor in geschmolzenen, luftleeren Glasröhren über 300° erhitzt.

Der rothe Phosphor ist geruchlos, leuchtet im Dunkeln nicht, ist unlöslich in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen, hat ein V. G. = 2,18, ist unschmelzbar, verwandelt sich aber unter dem gewöhnlichen Luftdruck (also in offenen Gefässen) bei 300° in Dampf, welcher sich als gewöhnlicher Phosphor verdichtet. Wird er (oder auch gewöhnlicher Phosphor) aber in luftdicht verschlossenen Gefässen anhaltend auf 360° erhitzt, so verdampft ein Theil und bildet beim Erkalten schwarze, mit rother Farbe durchsichtige Krystalle von Metallglanz (vielleicht Rhomboeder), deren V. G. = 2,34 ist.

Hiernach giebt es wenigstens 4 Modifikationen des Phosphors, zwei weisse und zwei rothe, zwei amorphe und zwei krystallisirte.

Der gewöhnliche Phosphor ist ein starkes Gift, der rothe scheint nicht giftig zu sein. Beide dienen hauptsächlich zur Fabrikation der Zündwaaren.

Der Phosphor wurde 1669 von Brandt entdeckt.

---

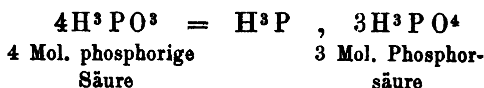
*) Der Phosphor macht eine Ausnahme von dem Gesetz, dass das Atomgewicht eines Elements gleich seinem Gas-V. G. Letzteres sollte = 31 sein, ist aber doppelt so gross, so dass das Mol. des Phosphors nicht = 2, sondern = 4 At. ist. Dies gilt jedoch nur für den freien Phosphor; in seinen gasförmigen Verbindungen ist sein Gas-V. G. = dem Atg. = 31 (s. Phosphorwasserstoff).

Phosphorwasserstoff.

$H^3P = 34.$

V. G. = 17.

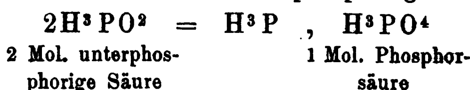
Phosphor und Wasserstoff verbinden sich direkt nicht. Man erhält die Verbindung durch Erhitzen von phosphoriger Säure.



$$4H^3PO^3 = H^3P \;,\; 3H^3PO^4$$

4 Mol. phosphorige Säure — 3 Mol. Phosphorsäure

Oder durch Erhitzen von unterphosphoriger Säure.

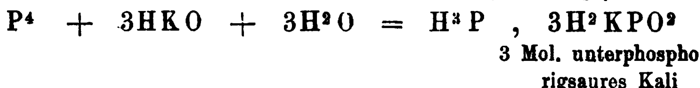


$$2H^3PO^2 = H^3P \;,\; H^3PO^4$$

2 Mol. unterphosphorige Säure — 1 Mol. Phosphorsäure

Phosphorwasserstoff entweicht gasförmig, Phosphorsäure bleibt zurück.

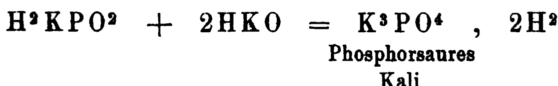
Oder durch Erhitzen von rothem (amorphem) Phosphor mit einer Auflösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge).



$$P^4 + 3HKO + 3H^2O = H^3P \;,\; 3H^2KPO^2$$

3 Mol. unterphosphorigsaures Kali

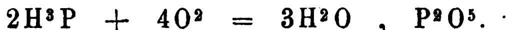
In diesem Fall ist das Gas aber nur im Anfang rein, später entwickelt sich zugleich Wasserstoffgas, weil das unterphosphorigsaure Kali von dem überschüssigen Kaliumhydroxyd zersetzt wird.



$$H^2KPO^2 + 2HKO = K^3PO^4 \;,\; 2H^2$$

Phosphorsaures Kali

Farbloses Gas von phosphorähnlichem Geruch, brennbar mit hellleuchtender Flamme, wobei Wasser und Phosphorsäure-Anhydrid entstehen.



$$2H^3P + 4O^2 = 3H^2O \;,\; P^2O^5.$$

Ein Theil des Anhydrids steigt als ringförmiger weisser Nebel auf, ein anderer reagirt auf Wasser und bildet Phosphorsäure.

Es wird in der Glühhitze schwer zersetzt, leichter durch glühende Metalle (z. B. Kupfer), es bildet sich Phosphormetall und der Wasserstoff wird frei. Von 1 Vol. des Gases bleiben 1½ Vol. Wasserstoffgas zurück. Die Gewichtsanalyse

ergiebt, dass es 3 Th. Wasserstoff gegen 31 Th. Phosphor enthält. Man nimmt hiernach an, dass 1 Vol. Phosphorgas in dieser Verbindung (und ebenso in allen gasförmigen Phosphorverbindungen) nur halb so viel als im freien Zustande, also nicht 62, sondern 31 wiege. Dann ist

	1 Vol.	Phosphorgas	= 31
	3 „	Wasserstoffgas	= 3
=	2 „	Phosphorwasserstoffgas	= 34,

da 1 Vol. = 17 ist (auf Luft bezogen = 1,175).

1 Vol. des Gases enthält also ½ Vol. Phosphorgas und 1½ Vol. Wasserstoffgas, verdichtet zu 1 Vol. — Dies ist genau so wie beim Ammoniak.

Aus Auflösungen von Gold- oder Silbersalzen schlägt es die Metalle nieder.

Stellt man es aus gewöhnlichem (weissem) Phosphor und Kalilauge dar, so **entzündet es sich an der Luft von selbst.** Man nimmt gewöhnlich an, dass es dann ein wenig von dem Dampf einer phosphorreicheren Verbindung (H^2P) enthalte, welche jene Eigenschaft besitzt, obwohl dies noch nicht ausgemacht ist.

Reihe der Oxyphosphorwasserstoffsäuren und deren Anhydride.

Wenn sich an das Mol. des Phosphorwasserstoffs ein oder mehrere Sauerstoffatome anlagern, so entsteht, ähnlich wie aus Chlorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff, eine Reihe von Säuren.

H^3PO unbekannt.
H^3PO^2 = Unterphosphorige Säure.
H^3PO^3 = Phosphorige Säure.
H^3PO^4 = Phosphorsäure.

Phosphorsäure.


$H^3PO^4 = 98.$

Darstellung durch Erhitzen von Salpetersäure mit allmälig einzutragendem Phosphor oder durch Digestion von Knochenasche (gebrannten Knochen) mit einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, Verdünnen und Abfiltriren

des schwefelsauren Kalks. Die verdünnten Lösungen der Säure werden durch Abdampfen concentrirt, in Platingefässen stärker (um überschüssige Salpetersäure, resp. Schwefelsäure zu entfernen) und bis zum schwachen Glühen erhitzt. Die so geschmolzene Säure bildet beim Abkühlen ein durchsichtiges Glas (glasige Phosphorsäure), aus dessen concentrirter syrupdicker Auflösung sie krystallisirt. Die aus Knochen dargestellte liefert ein nicht vollständig lösliches Glas, wenn sie noch phosphorsauren Kalk enthält.

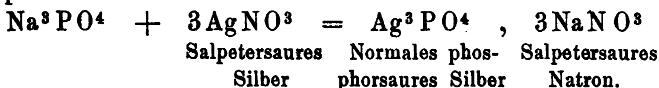
Die Phosphorsäure bildet zerfliessliche Krystalle, löst sich leicht in Wasser auf, schmeckt stark sauer und fällt Eiweisslösung nicht.

Sie ist trihydrisch, d. h. die 3 At. H, welche sie enthält, sind in ihren Salzen ganz oder theilweise durch Metallatome ersetzt. Es existiren daher drei Reihen phosphorsaurer Salze.

Von $\overset{\prime}{R}$.	Von $\overset{\prime\prime}{R}$.
1. Normale Phosphate.	
R^3PO^4, z. B. Na^3PO^4.	$\overset{\prime\prime}{R}{}^3P^2O^8$, z. B. $Ca^3P^2O^8$.
2. Monophosphate.	
$(H,R^2)PO^4$, z.B. $(H,Na^2)PO^4$ *)	$(H,\overset{\prime\prime}{R})PO^4$, z. B. $(H,Ca)PO^4$.
3. Diphosphate.	
$(H^2,R)PO^4$, z.B. $(H^2Na)PO^4$.	$(H^4,\overset{\prime\prime}{R})P^2O^8$, z.B. $(H^4,Ca)P^2O^8$.

Andere werden später zu erwähnen sein.

Setzt man zur Auflösung von normalem phosphorsaurem Natron (oder eines anderen normalen Phosphats) salpetersaures Silber, so entsteht ein gelber Niederschlag von normalem phosphorsaurem Silber.



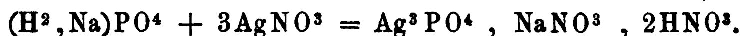
Aber auch das Mono- und das Diphosphat des Natrons geben mit dem Silbersalz denselben Niederschlag, und nicht die entsprechenden Salze $(H,Ag^2)PO^4$ und $(H^2,Ag)PO^4$, weil dieselben unter den gegebenen Umständen (wegen ihrer

*) Dies ist das gewöhnliche im Handel vorkommende phosphorsaure Natron.

Zersetzbarkeit durch Wasser) nicht entstehen können. Dies hat zur Folge, dass Salpetersäure frei wird.



$$(H, Na^2) PO^4 + 3 AgNO^3 = Ag^3PO^4 \ , \ 2 NaNO^3 \ , \ HNO^3.$$



$$(H^2, Na) PO^4 + 3 AgNO^3 = Ag^3PO^4 \ , \ NaNO^3 \ , \ 2 HNO^3.$$

Da alle löslichen Phosphate sich gegen das Silbersalz so verhalten, so ist jener gelbe Niederschlag eine allgemeine Reaktion für die Phosphorsäure und ihre Salze.

Wenn Phosphorsäure glühend geschmolzen wird, so treten aus je 2 Mol. die Elemente eines Mol. Wasser aus, Dadurch entsteht eine neue Säure, Pyrophosphorsäure, $H^4P^2O^7$.



$$2 H^3PO^4 - H^2O = H^4P^2O^7.$$

In Wasser aufgelöst, erhält sie sich nur kurze Zeit, denn sie geht durch Aufnahme der Elemente des Wassers wieder in Phosphorsäure zurück. Wird sie aber durch eine Basis in ein Pyrophosphat verwandelt, so ist sie in dieser Verbindung beständig.

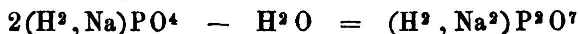
Normale Pyrophosphate entstehen durch Glühen der Monophosphate; aus 2 Mol. der letzteren treten die Elemente von 1 Mol. Wasser aus. Durch Glühen des gewöhnlichen (mono-) phosphorsauren Natrons entsteht pyrophosphorsaures Natron.



$$2 (H, Na^2) PO^4 - H^2O = Na^4P^2O^7$$

Normales pyrophosphorsaures Natron

Saure Pyrophosphate entstehen durch Erhitzen von Diphosphaten auf gleiche Weise.



$$2 (H^2, Na) PO^4 - H^2O = (H^2, Na^2) P^2O^7$$

Saures pyrophosphorsaures Natron

Die Pyrophosphorsäure ist also tetrahydrisch; ihre 4 At. H sind in den normalen Salzen ganz, in den sauren zur Hälfte durch Metallatome ersetzt.

Die freie Säure fällt Eiweiss nicht; ihre Salze geben mit Silbersalzen einen weissen Niederschlag, der stets $Ag^4P^2O^7$ ist.

Pyrophosphorsaure Salze werden durch Erhitzen mit Wasser in verschlossenen Gefässen auf 300° (auch durch Säuren oder Alkalien in höherer Temperatur) in Phosphate verwandelt.

Wird Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure stärker geglüht, so treten aus je 1 Mol. die Elemente von 1 Mol. Wasser aus.



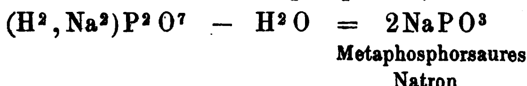
$$H^3PO^4 - H^2O = HPO^3.$$



$$H^4P^2O^7 - H^2O = 2HPO^3.$$

Hierdurch entsteht wiederum eine neue Säure, Metaphosphorsäure, HPO^3, deren Auflösung in Wasser Eiweiss fällt, jedoch bald in Pyrophosphorsäure, zuletzt in Phosphorsäure übergeht.

Auch sie ist beständig in ihren Salzen. Dieselben bilden sie durch Glühen von sauren Pyrophosphaten, z. B.

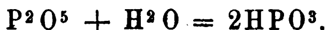


$$(H^2, Na^2)P^2O^7 - H^2O = 2NaPO^3$$

Metaphosphorsaures Natron

Die Metaphosphorsäure ist natürlich monohydrisch.

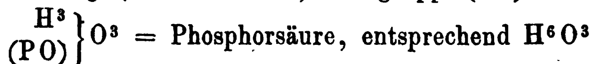
Durch Verbrennen von Phosphor in trocknem Sauerstoff (oder Luft) bildet sich Phosphorsäure-Anhydrid, P^2O^5. Feste, weisse Masse, schnell Wasser anziehend. Erhitzt sich mit Wasser sehr stark, und verwandelt sich in Metaphosphorsäure.



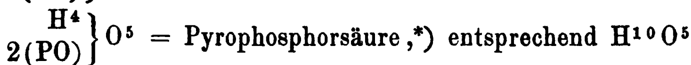
$$P^2O^5 + H^2O = 2HPO^3.$$

Durch Stehen erleidet diese die zuvor angeführte Veränderung.

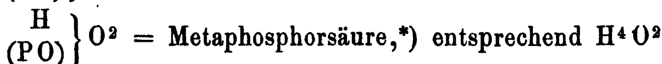
Der Theorie gemäss sind die verschiedenen Phosphorsäuren vom Typus Wasser, und enthalten eine aus je 1 At. Phosphor und Sauerstoff bestehende und gleich dem ersteren dreiwerthige (3H vertretende) Atomgruppe $(\overset{'''}{P}O)$ = Phosphoryl.



$$\left.\begin{matrix}H^3\\(PO)\end{matrix}\right\}O^3 = \text{Phosphorsäure, entsprechend } H^6O^3$$



$$\left.\begin{matrix}H^4\\2(PO)\end{matrix}\right\}O^5 = \text{Pyrophosphorsäure,*) entsprechend } H^{10}O^5$$



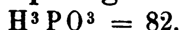
$$\left.\begin{matrix}H\\(PO)\end{matrix}\right\}O^2 = \text{Metaphosphorsäure,*) entsprechend } H^4O^2$$

---

*) Wollte man diese beiden Säuren auf 4, resp. 1 Mol. Wasser beziehen, so enthielten alle drei verschiedene Radikale:

In neuerer Zeit hat man polymere Modifikationen der beiden letzteren, namentlich aber der Metaphosphorsäure ($H^n P^n O^{3n}$) kennen gelernt. ...

Phosphorige Säure.



$H^3PO^3 = 82.$

Entsteht durch Zersetzung von Phosphortrichlorid durch Wasser.



$$PCl^3 + 3H^2O = H^3PO^3 , 3HCl.$$

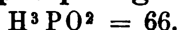
Durch gelindes Erwärmen entweicht die Chlorwasserstoffsäure, und zuletzt bleibt die phosphorige Säure krystallinisch zurück.

Sie schmilzt bei 74°; in wässeriger Auflösung zieht sie Sauerstoff aus der Luft an und wird zu Phosphorsäure; ihre concentrirte Lösung zersetzt sich beim Kochen in Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure (S. 91). Sie ist giftig.

Die durch Zerfliessen von Phosphor an der Luft entstehende saure Flüssigkeit ist ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure.

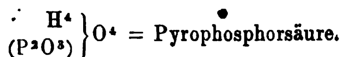
Sie reducirt die Auflösungen von Silber und Quecksilber zu Metall. Einer Wasserstoffentwicklung hinzugesetzt, wird sie selbst reducirt, so dass Phosphorwasserstoffgas entweicht. Wenn Phosphor der Luft ausgesetzt ist, oder bei beschränktem Luftzutritt mit fahler Flamme verbrennt, so entsteht Phosphorigsäure-Anhydrid, P^2O^3, eine weisse, flüchtige, an der Luft selbstentzündliche Masse, welche mit Wasser phosphorige Säure bildet.

Unterphosphorige Säure.



$H^3PO^2 = 66.$

Ihre Entstehung bei der Einwirkung von Phosphor auf Kaliumhydroxyd s. S. 91. Kocht man Phosphor mit einer Auflösung von Baryumhydroxyd, so bildet sich unterphosphorigsaurer Baryt, und durch Zerlegung desselben mittelst Schwefelsäure erhält man die Säure selbst.



$$\left.\begin{matrix} H^4 \\ (P^2O^3) \end{matrix}\right\} O^4 = \text{Pyrophosphorsäure.}$$



$$\left.\begin{matrix} H \\ (PO^2) \end{matrix}\right\} O = \text{Metaphosphorsäure.}$$

(P^2O^3) wäre ein vierwerthiges, (PO^2) ein einwerthiges Radikal.

Sie bildet eine syrupdicke Flüssigkeit, die beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt (S. 91). Eine wässerige Auflösung oxydirt sich an der Luft nicht, reducirt aber ebenfalls die Salze von Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, und wird durch Wasserstoff im Entstehungsmoment gleich der phosphorigen Säure selbst reducirt.

Chlorphosphor.

Phosphortrichlorid, $PCl^3 = 137{,}5$. Entsteht direkt aus beiden Elementen unter Feuererscheinung, wobei der Phosphor im Ueberschuss anzuwenden ist. Der Chlorphosphor verflüchtigt sich, und wird in abgekühlter Vorlage verdichtet.

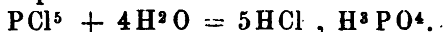
Farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,45 und deren Siedepunkt = 78° ist. Ihr Dampf hat ein V. G. = 68,75.

1 Vol.	Phosphorgas	=	31
3 „	Chlorgas	=	106,5
= 2 „	Chlorphosphorgas	=	137,5

Das Phosphortrichlorid sinkt im Wasser zuerst zu Boden, worauf das Ganze sich erhitzt, und in eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure und phosphoriger Säure verwandelt (S. 96).

Phosphorpentachlorid, $PCl^5 = 208{,}5$. Bildet sich wie das vorige und auch aus ihm durch Einwirkung von überschüssigem Chlor.

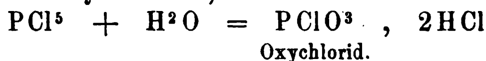
Fest, weiss, krystallinisch, an der Luft stark rauchend, gleich dem vorigen von durchdringendem Geruch, in der Wärme, ohne zu schmelzen, flüchtig, mit Wasser Chlorwasserstoff- und Phosphorsäure bildend.



$$PCl^5 + 4H^2O = 5HCl\ ,\ H^3PO^4.$$

Sein Dampf scheint ein Gemenge von Phosphortrichloriddampf und Chlorgas zu sein.

Wenn es allmälig Wasser anzieht, so verwandelt es sich in Phosphoroxychlorid, PCl^3O.



$$PCl^5 + H^2O = \underset{\text{Oxychlorid.}}{PClO^3}\ ,\ 2HCl$$

Eine farblose, stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,7, deren Siedepunkt = 110° ist, und die sich gegen Wasser wie das Pentachlorid verhält. In

diesem Körper sind 2 At. des einwerthigen Chlors vom Pentachlorid durch 1 At. des zweiwerthigen Sauerstoffs vertreten.

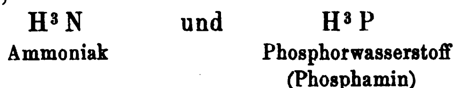


$$P\begin{cases}Cl^3\\Cl^2\end{cases} \qquad P\begin{cases}Cl^3\\O\end{cases}$$

Auch eine gleich zusammengesetzte Verbindung, welche statt des Sauerstoffs Schwefel enthält, ist bekannt.

Allgemeine Betrachtungen über den Phosphor.

Der Phosphor ist gleich dem Stickstoff ein dreiwerthiges Element. Die analog zusammengesetzten Wasserstoffverbindungen beider,



H^3N (Ammoniak) und H^3P (Phosphorwasserstoff (Phosphamin))

haben in vieler Hinsicht grosse Aehnlichkeit des Verhaltens, und man sagt deshalb, das letztere gehöre dem Typus Ammoniak an. Ebendahin gehört das dem Chlorstickstoff Cl^3N entsprechende Phosphortrichlorid Cl^3P.

Der Wasserstoff oder das Chlor auch dieser Phosphorverbindungen sind durch organische Atomgruppen ersetzbar, ja es giebt selbst Körper, in welchen das Mol. des Ammoniaks oder Phosphorwasserstoffs verdoppelt auftritt (polymere Modifikationen),



H^6N^2 (Diamin) H^6P^2 (Diphosphamin),

oder worin je ein Mol. beider erscheint,



$$H^6\begin{cases}N\\P,\end{cases}$$

und worin Wasserstoff durch anderweitige Atomgruppen vertreten wird.

Arsen.

At. = As = 75.

V. G. = 150. Mol. = As^4 = 300.

Findet sich im freien Zustande (gediegen Arsen), als Schwefelarsen, am häufigsten aber in Form von Arsenmetallen

oder Schwefelarsenmetallen in der Natur. Sehr kleine Mengen kommen als arsensaures Eisenoxyd in eisenhaltigen Wassern und deren Absätzen vor.

Man erhält Arsen durch Erhitzen von arseniger Säure mit Kohle.

Es krystallisirt sechsgliedrig in würfelähnlichen Rhomboedern von hellgrauer Farbe und Metallglanz, schwärzt sich jedoch an der Luft, hat ein V. G. = 5,6 und verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne (unter gewöhnlichem Druck) zu schmelzen. Sein Dampf hat einen sehr eigenthümlichen (sogenannten Knoblauch-) Geruch, der ein Hauptkennzeichen für Arsen ist. Durch schnelles Erkalten wird es im amorphen Zustande verdichtet, und hat dann ein V. G. = 4,7.

Das V. G. des Arsendampfs (150, oder gegen Luft = 10,38) zeigt gleiche Anomalie wie das des Phosphordampfs, 1 Vol. ist = 2 At.; allein in den gasförmigen Arsenverbindungen ist es nur halb so gross, also Vol. = At. = 75.

Arsenwasserstoff.

$H^3 As = 78.$

V. G. = 39.

Die Verbindung entsteht beim Auflösen einer Legirung von Arsen mit Zink oder Zinn in Clorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, oder durch Behandeln von Arsenkalium (-natrium) mit Wasser.

Farbloses Gas von starkem arsenähnlichem Geruch, durch Kälte oder Druck flüssig werdend, dem Ammoniak und Phosphorwasserstoff analog zusammengesetzt. Ist im höchsten Grade giftig. Zersetzt sich schon in schwacher Glühhitze, wobei das Arsen auf Glasflächen als glänzender Spiegel sich niederschlägt. Ist brennbar, und verbrennt mit bläulichweisser Flamme zu Wasser und arseniger Säure, welche als weisser Dampf entweicht.

Arsenwasserstoff bildet sich immer, wenn einer Wasserstoffentwicklung eine lösliche Arsenverbindung hinzugefügt wird. Indem man das Gasgemenge durch ein Rohr leitet, welches man an einzelnen Stellen zum Glühen erhitzt, bilden sich Arsenspiegel, und es lassen sich die kleinsten Mengen Arsen dadurch nachweisen (Arsenprobe von Marsh).

Arsenwasserstoff gehört gleich dem Phosphorwasserstoff dem Typus Ammoniak an, und das Arsen ist gleich dem Stickstoff und Phosphor ein dreiwerthiges Element. Dem Arsenwasserstoff entspricht das Arsentrichlorid $AsCl^3$.

Oxyde und Säuren des Arsens.

Nach Analogie des Phosphors bildet das Arsen zwei Säuren:


H^3AsO^3 = Arsenige Säure.


H^3AsO^4 = Arsensäure.

Arsenige Säure.

Obwohl es Salze R^3AsO^3 giebt, so kennt man die eigentliche Säure dennoch nicht, sondern nur ihr Anhydrid As^2O^3,*) welches im Grossen durch Erhitzen von Arseneisen oder anderen Arsenmetallen bei Luftzutritt gewonnen wird, und die Namen weisser Arsenik, Giftmehl, Hüttenrauch führt.

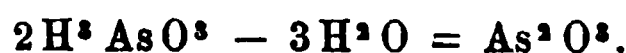
Dieses Anhydrid, die gewöhnlich sogenannte arsenige Säure, krystallisirt in regulären (oktaedrischen) und in zweigliedrigen Formen, ist also dimorph. Seine Krystalle sind weiss, glänzend und gehen beim Erhitzen unmittelbar in geruchlosen Dampf über. Das V. G. dieses Dampfes ist = 198 (gegen Luft = 13,7). Da nun 1 Mol. $As^2O^3 = 150 + 48 = 198$ ist, so macht die arsenige Säure eine Ausnahme von der Regel, und ihre Dampfdichte ist doppelt so gross als sie sein sollte.

Wird sie unter einem verstärkten Druck erhitzt, so schmilzt sie zu einem durchsichtigen Glase; dies ist amorphe arsenige Säure, welche in diesem Zustande schmelzbar ist. Mit der Zeit wird das Glas trübe, milchweiss, ja es zeigt selbst Krystallbildung, so dass die Säure von selbst in den krystallisirten Zustand übergeht.

In Wasser ist sie schwer auflöslich; die Auflösung schmeckt metallisch und reagirt schwach sauer. Löst man die amorphe Säure in heisser verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, so

---

*) Dasselbe geht aus 2 Mol. der Säure durch Austreten von 3 Mol. Wasser hervor.

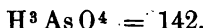

$$2H^3AsO^3 - 3H^2O = As^2O^3.$$

scheidet sie sich beim Abkühlen unter Lichtentwicklung in Krystallen aus.

Von Kohle wird sie zu Arsen reducirt, entwickelt deshalb auf glühenden Kohlen den Geruch des Arsendampfs.

Die arsenige Säure ist zwar eine schwache Säure, aber eines der heftigsten metallischen Gifte. Sie findet Anwendung zur Darstellung schöner aber verwerflicher grüner Farben (s. Kupfersalze).

Arsensäure.



$H^3 As O^4 = 142$.

Entsteht durch Erhitzen von arseniger Säure mit Salpetersäure. Arsensaure Salze von Kali oder Natron stellt man durch Schmelzen der salpetersauren Alkalien mit arseniger Säure dar.

Aus sehr concentrirter Auflösung krystallisirt ein Hydrat $= 2 H^3 As O^4 + aq$, welches sich bei 100° in die Säure verwandelt, die als ein weisses Pulver erscheint. In stärkerer Hitze tritt Wasser aus, und es bleibt ein festes Anhydrid, $As^2 O^5$, zurück, welches sich beim Glühen in Form von arseniger Säure und Sauerstoff verflüchtigt.

Die Arsensäure ist leichtlöslich in Wasser, stark sauer, und weit weniger giftig als die arsenige Säure. Sie ist trihydrisch, wie die Phosphorsäure, der sie in der Zusammensczzung vollkommen entspricht, und bildet, gleich dieser, drei Reihen von Salzen. So existiren z. B. drei Natronsalze,

$Na^3 As O^4$, normales Arseniat.

$(H, Na^2) As O^4$, Monoarseniat.

$(H^2, Na) As O^4$, Diarseniat.

Die arsensauren Salze haben dieselbe Krystallform wie die entsprechenden phosphorsauren, d. h. beide sind isomorph. Auch gegen Silbersalze verhalten sie sich ähnlich; der braune Niederschlag ist stets $Ag^3 As O^4$.

Ob die Arsensäure durch Austreten von Wasser sich in Säuren verwandeln könne, die der Pyro- und Metaphosphorsäure entsprechen, ist noch nicht ausgemacht.

Sie wird bei der Darstellung der Anilinfarben benutzt, und deshalb jetzt im Grossen dargestellt.

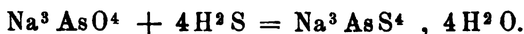
Schwefelarsen.

Es giebt hier drei Verbindungen, AsS, As^2S^3 und As^2S^5, welche beiden letzteren den Anhydriden der arsenigen und Arsensäure entsprechen.

Das Monosulfid, AsS, findet sich als Mineral von schön rother Farbe, zwei- und eingliedrig krystallisirt, und heisst Realgar. Man stellt es künstlich durch Sublimation aus Schwefelarsenmetallen oder durch Schmelzen von arseniger Säure mit Schwefel als eine braunrothe amorphe Masse (rothes Arsenikglas) dar, welche jedoch oft viel arsenige Säure beigemengt enthält. Das Realgar dient in der Feuerwerkerei, namentlich zum Weissfeuer.

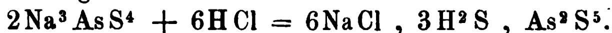
Das Trisulfid, As^2S^3, ist ein gelbes Mineral, heisst Operment (Auripigment, Rauschgelb), wird aus arseniger Säure mit einer grösseren Menge Schwefel, jedoch nicht frei von jener, erhalten, und bildet dann eine gelbe amorphe Masse (gelbes Arsenikglas). Es fällt als gelber Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von arseniger Säure.

Das Pentasulfid, As^2S^5, erhält man, wenn in eine Lösung von normalem arsensaurem Kali oder Natron Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet wird, wobei ein entsprechendes Sulfarseniat sich bildet.



$$Na^3AsO^4 + 4H^2S = Na^3AsS^4 , 4H^2O.$$

Auf Zusatz einer Säure fällt das Pentasulfid als gelber Niederschlag.



$$2Na^3AsS^4 + 6HCl = 6NaCl , 3H^2S , As^2S^5.$$

Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung von Arsensäure oder in die mit einer Säure versetzte Lösung eines arsensauren Salzes, so fällt ein Gemenge von Trisulfid und Schwefel nieder.

Alle drei Verbindungen sind schmelzbar und flüchtig; sie sind brennbar und geben schweflige und arsenige Säure; sie lösen sich in Königswasser, in Alkalien, besonders aber in Schwefelalkalien, wobei sich eigenthümliche Schwefelsalze bilden.

Antimon.

At. = Sb = 120 (oder 122).

Kommt insbesondere als Schwefelantimon (Antimonglanz) oder in Form manchfacher Schwefelantimonmetalle vor.

Es wird im Grossen dargestellt entweder durch Rösten des Schwefelantimons und Reduktion des Oxyds mit Kohle und Soda (kohlensaurem Natron), oder durch Schmelzen von jenem mit Eisen, wobei sich Schwefeleisen bildet.

Es ist bläulichweiss, stark metallglänzend und grossblättrig im Bruch; es krystallisirt in Rhomboedern, gleich denen des Arsens, mit welchem es isomorph ist. Es ist sehr spröde, hat ein V. G. = 6,7, schmilzt leicht (etwa bei 450°) und ist in der Glühhitze flüchtig. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich und verbreitet einen weissen Rauch von antimoniger Säure, verbrennt auch wohl mit bläulichweisser Flamme. Aufgelöst wird es nur von Königswasser.

Das Antimon heisst im Handel Regulus Antimonii, und wird zu gewissen Legirungen (Letternmetall, Britanniametall) benutzt.

Antimonwasserstoff.

H^3Sb (?).

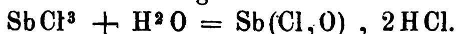
Man kennt die Verbindung noch nicht im reinen Zustande. Wird Antimonkalium (Antimonzink) mit Chlorwasserstoffsäure, oder wird Natriumamalgam mit Antimonchlorid behandelt, so entwickelt sich ein Gemenge von Wasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas. Dasselbe ist der Fall, wenn einer Wasserstoffentwicklung eine Antimonauflösung hinzugefügt wird. Es verbrennt an der Luft unter Bildung weisser Dämpfe von antimoniger Säure. Mit dem Arsenwasserstoff theilt es die Zersetzbarkeit in der Hitze, giebt also an der glühenden Stelle einer Glasröhre einen spiegelnden Absatz von Antimon, der sich von dem Arsenspiegel dadurch unterscheidet, dass er beim Erhitzen schmilzt, viel weniger flüchtig ist und keinen Geruch verbreitet.

Obgleich die Zusammensetzung des Antimonwasserstoffs nicht bekannt ist, muss das Antimon, seiner grossen Analogie

mit dem Arsen halber, wie dieses als ein dreiwerthiges Element betrachtet werden. In der That kennt man Verbindungen von 1 At. Antimon mit 3 At. anderer einwerthiger Elemente (Chlor) oder organischer Atomgruppen (Aethyl, Methyl).

Chlorantimon.

Antimontrichlorid, $SbCl^3$, entsteht durch Auflösen von antimoniger Säure oder von Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure; die Flüssigkeit wird destillirt, und nachdem die überschüssige Säure entfernt ist, geht das Chlorid über, und erstarrt zu einer krystallisirten weissen Masse. Es schmilzt bei 73° und siedet bei 223°. An der Luft raucht es stark, und zerfliesst. In Wasser erhitzt es sich und giebt einen starken weissen Niederschlag.



$$SbCl^3 + H^2O = Sb(Cl, O) , 2HCl.$$

Dieses Oxychlorid, sonst auch als $SbCl^3 + Sb^2O^3$ betrachtet (Algarothpulver), wird durch Kochen mit Wasser zuletzt zu Sb^2O^3 (Anhydrid der antimonigen Säure).

Antimontrichlorid ist ein sehr ätzender Körper und wird als solcher benutzt.

Antimonpentachlorid, $SbCl^5$, entsteht direkt aus Antimon und Chlor unter Feuererscheinung, oder durch Einleiten von Chlor in das geschmolzene Trichlorid. Es ist eine gelbliche stark rauchende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in Trichlorid und Chlor zerfällt, und mit Wasser einen weissen Niederschlag von Pyroantimonsäure giebt.

Oxyde und Säuren des Antimons.

Antimonige Säure.



H^3SbO^3.

Beim Erhitzen des Antimons an der Luft entsteht das Anhydrid der antimonigen Säure, Sb^2O^3, welches sich verflüchtigt und hierbei in zwei Formen, regulär und zweigliedrig, krystallisirt, welche denen der arsenigen Säure gleich sind. As^2O^3 und Sb^2O^3 sind also isodimorph. Auch in der Natur finden sich beide Formen, die reguläre als Senarmontit, die zweigliedrige als Antimonblüthe (Weissspiessglanzerz).

Antimon wird von Salpetersäure leicht oxydirt, aber die antimonige Säure scheidet sich als krystallinisches weisses Pulver ab. Durch längeres Erhitzen und überschüssige Säure verwandelt sie sich zum Theil in Antimonsäure.

Das Anhydrid der antimonigen Säure ist schmelzbar und flüchtig, löst sich nicht in Wasser, jedoch leicht in Chlorwasserstoffsäure auf. Den stärkeren Säuren gegenüber verhält es sich unter dem Einfluss des Wassers wie eine schwache Basis, aber es ist auch zugleich eine schwache Säure, und seine Auflösungen in Alkalien zersetzen sich leicht. Die eigentliche antimonige Säure H^3SbO^3 kennt man nicht.

Es wirkt giftig, in kleiner Menge brechenerregend, und wird in der Medicin in der Form von weinsaurem Antimonigsäure-Kali (Brechweinstein) vielfach angewandt.

Antimonsäure.



H^3SbO^4.

Die eigentliche Antimonsäure ist noch unbekannt.

Glüht man Antimon mit salpetersaurem Kali, so entsteht antimonsaures Kali, und digerirt man dasselbe mit Salpetersäure, so bleibt *Metaantimonsäure* zurück, $HSbO^3$, welche sich zur Antimonsäure verhält, wie Metaphosphorsäure zur Phosphorsäure. Sie bildet ein weisses Pulver, schwerlöslich in Chlorwasserstoffsäure, leichter in Alkalien. Ihr Kalizalz ist $KSbO^3$.

Wird Antimonpentachlorid mit Wasser vermischt, so schlägt sich ein weisser Körper, *Pyroantimonsäure*, nieder, $H^4Sb^2O^7$, der Pyrophosphorsäure analog, und gleich dieser tetrahydrisch. Allein ihre Alkalisalze zerfallen durch Wasser in freie Basis und saure Salze, $(H^2R^2)Sb^2O^7$. In diese letzteren verwandeln sich auch die Auflösungen von metaantimonsaurem Kali oder Natron. Diese Salze sind krystallisirt, gleich den entsprechenden Erd- und Metallsalzen, und verlieren nahe der Glühhitze, zuweilen unter Feuererscheinung, 1 Mol. Wasser, sich in Metaantimoniate verwandelnd. Durch Erhitzen der Pyro- oder Metaantimonsäure bleibt das Anhydrid, Sb^2O^5, als gelbes Pulver zurück, welches beim Glühen Sauerstoff giebt, und ein weisses Pulver,

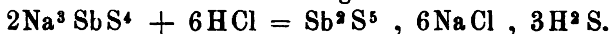
SbO^2, hinterlässt, welches als eine Verbindung der Anhydride Sb^2O^3 und Sb^2O^5 zu betrachten ist.

Schwefelantimon.

Antimontrisulfid, Sb^2S^3, kommt krystallisirt als Antimonglanz vor. Aus der Gebirgsart ausgeschmolzen, wird es in strahligen grauen Massen in den Handel gebracht und heisst Antimonium crudum. Es giebt ein schwarzes Pulver, hat ein V. G. = 4,6 und leitet die Elektricität. Durch Schmelzen und rasches Abkühlen wird es amorph, giebt dann ein braunes Pulver, hat ein V. G. = 4,28 und ist ein Nichtleiter. Fein zertheilt, und daher von orangerother Farbe, erhält man das amorphe durch Fällung der Auflösung von antimoniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff.

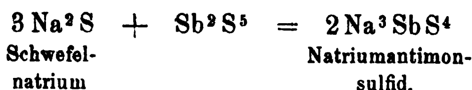
Das Schwefelantimon ist schmelzbar, in starker Hitze flüchtig, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft, und löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Trichlorid auf. Von Wasserstoff und von Eisen wird es beim Schmelzen zu Antimon reducirt. Es löst sich in den Schwefelalkalien auf trocknem und nassem Wege zu gelben Schwefelsalzen auf, und wird aus deren Lösung durch Säuren gefällt. Auch in Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich beim Kochen auf; eine solche Auflösung enthält aber neben Schwefelantimonkalium auch antimonigsaures Kali; beim Erkalten scheidet sich ein Theil Schwefelantimon (Mineralkermes) gemengt mit antimoniger Säure, wieder ab.

Antimonpentasulfid, Sb^2S^5, als officinelles Präparat Goldschwefel (Sulfur auratum) genannt. Behandelt man das vorige mit Schwefel und einem Alkali (auf trocknem oder nassem Wege), so entsteht ein Schwefelsalz, z. B. Na^3SbS^4, welches, mit Wasser verbunden, krystallisirt werden kann. Setzt man zur Auflösung desselben eine Säure, so schlägt sich das Pentasulfid mit hellorangerother Farbe nieder.



$$2Na^3SbS^4 + 6HCl = Sb^2S^5\ ,\ 6NaCl\ ,\ 3H^2S.$$

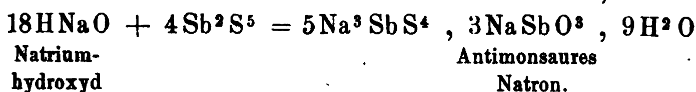
Es ist dem amorphen Trisulfid sehr ähnlich, zerfällt in der Hitze in dieses und Schwefel, und hinterlässt beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Trichlorid $\frac{2}{5}$ seines Schwefels. Es ist leicht auflöslich in Schwefelalkalien, unter Bildung von Schwefelsalzen, z. B.



$$3\,Na^2S + Sb^2S^5 = 2\,Na^3SbS^4$$

Schwefelnatrium — Natriumantimonsulfid.

Ebenso leicht löst es sich in den Alkalien auf, z. B.



$$18\,HNaO + 4\,Sb^2S^5 = 5\,Na^3SbS^4,\ 3\,NaSbO^3,\ 9\,H^2O$$

Natriumhydroxyd — Antimonsaures Natron.

Säuren scheiden aus einer solchen Auflösung die ganze Menge des Pentasulfids wieder ab.

Wismuth.

At. = Bi = 208.

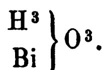
Findet sich im freien Zustande (gediegen Wismuth) und wird aus dem umgebenden Gestein ausgeschmolzen (gesaigert).

Ein röthlichweisses, grossblättriges, starkglänzendes Metall, in der Krystallform mit dem Antimon und Arsen übereinstimmend (isomorph mit ihnen), spröde; V. G. = 9,8. Es gehört zu den leichtflüssigsten Metallen (Schmelzpunkt 265°) und ist in hoher Temperatur flüchtig. Es löst sich am besten in Salpetersäure auf.

Eine Verbindung mit Wasserstoff ist nicht bekannt.

Wismuthtrichlorid, $BiCl^3$, stimmt in der Bildung und den Eigenschaften, auch dem Verhalten gegen Wasser vollkommen mit dem Antimontrichlorid überein.

Schmilzt man Wismuth bei Luftzutritt, so verwandelt es sich in Wismuthoxyd. Dasselbe erhält man durch Glühen von salpetersaurem Wismuth. Ein gelbes Pulver, welches in der Hitze schmilzt, durch Kohle oder Wasserstoff leicht reducirt wird, und aus 2 At. Wismuth und 3 At. Sauerstoff $= Bi^2O^3$ besteht. Es ist das Anhydrid des Wismuthhydroxyds, H^3BiO^3, welches weiss ist, und aus Wismuthsalzen durch starke Basen erhalten wird. Durch Erhitzen zerfällt es in das Anhydrid und Wasser. Es ist eine trihydrische Basis, in welcher 1 At. des dreiwerthigen Bi 3H in 3 Mol. Wasser ersetzt, also

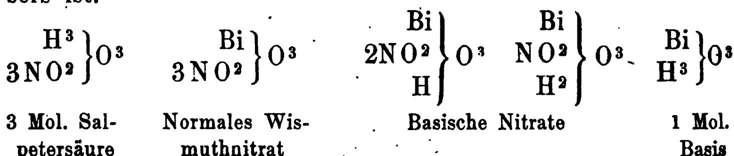


$$\left.\begin{matrix}H^3\\Bi\end{matrix}\right\}O^3.$$

Löst man Wismuth in Salpetersäure auf, so krystallisirt *salpetersaures Wismuth*, BiN^3O^9, entsprechend 3 Mol. Salpetersäure.



Die durchsichtigen Krystalle werden durch Wasser zersetzt, indem Salpetersäure frei wird, und ein weisser Niederschlag, basisch salpetersaures Wismuth, sich bildet, welches um so weniger Säure enthält, je grösser die Menge des Wassers ist.



Durch reducirende Einflüsse, insbesondere durch Zinnoxydul, wird das Wismuthoxyd zu *Wismuthoxydul*, BiO, ersteres aber zu Zinnsäure. Das Oxydul ist grau und zerfällt durch Säuren in Wismuth und Wismuthoxyd.

Andererseits verwandelt sich Wismuthoxyd unter dem Einfluss des Chlors oder der unterchlorigen Säure und bei Gegenwart von Kali in eine rothe *Wismuthsäure*, welche als Anhydrid Bi^2O^5 ist. Letzteres verliert beim Erhitzen Sauerstoff und geht in eine braune Verbindung, BiO^2, über, welche analog der entsprechenden Antimonverbindung als Bi^2O^3, Bi^2O^5 zu betrachten ist.

Schwefelwismuth, Bi^2S^3, kommt als Wismuthglanz vor, entsteht beim Zusammenschmelzen beider Körper oder durch Fällung einer Wismuthlösung durch Schwefelwasserstoff. Auch BiS lässt sich darstellen.

Das metallische Wismuth wird für leicht schmelzbare Metalllegierungen (Clichirmetall) benutzt, das Oxyd ist ein Bestandtheil gewisser Schmelzflüsse bei der Glas- und Porzellanmalerei.

Wismuth und Antimon sind isomorph an sich und in ihren Verbindungen (z. B. Antimonglanz und Wismuthglanz); $SbCl^3$ und $BiCl^3$ sind einander höchst ähnlich; die Anhydride Sb^2O^3 und Bi^2O^3 stimmen in ihren Eigenschaften sehr überein, und Sb^2O^5 wiederholt sich in Bi^2O^5.

Gruppe des Kohlenstoffs.

Kohlenstoff.

At. = C = 12.

Ein sehr verbreitetes Element; kommt frei vor als Diamant und Graphit, weit häufiger aber als Kohlensäure und als wesentlicher Bestandtheil aller organischen Körper und der ihrer fossilen Ueberreste (Braun- und Steinkohlen).

Der natürlich vorkommende freie Kohlenstoff ist krystallisirt, erscheint aber in zwei Formen (ist dimorph) von sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften:

1. Der Diamant ist Kohlenstoff in den Formen des regulären Systems, spaltet nach dem Oktaeder, besitzt starken Glanz, starke Lichtbrechung, ist durchsichtig, farblos oder verschieden gefärbt, hat ein V. G. = 3,5 und ist der härteste Körper. Er ist ein Nichtleiter der Elektricität, und wird als werthvoller Edelstein, in kleinen Splittern zum Schneiden und Ritzen des Glases und als Pulver bei seinem eigenen Schleifen gebraucht.

2. Graphit (Reissblei), ein in sechsgliedrigen Formen krystallisirter, blättrig spaltbarer, fast schwarzer, metallglänzender, weicher und undurchsichtiger Kohlenstoff, dessen V. G. = 1,8 (oder 2,2), und der ein Elektricitätsleiter ist. Aus geschmolzenem kohlenstoffreichem Eisen (Roheisen) scheidet sich beim Abkühlen ein Theil Kohlenstoff als künstlicher Graphit (Hohofengraphit) aus; solches Eisen heisst graues Roheisen, und hinterlässt ihn beim Auflösen in Säuren. Der natürliche Graphit dient zu Bleistiften, Schmelztiegeln u. s. w.

Der Kohlenstoff ist unschmelzbar und nicht flüchtig in der erreichbar höchsten Temperatur. Beim Zutritt der Luft verbrennt er zu Kohlensäure, doch erfolgt die Verbrennung des Graphits und Diamants erst in starker Hitze und am besten in reinem Sauerstoff. Dabei hinterlässt der Diamant nichts, er ist reinster Kohlenstoff; der Graphit aber gewöhnlich etwas Eisenoxyd, Kieselsäure u. s. w. Ausser dem geschmolzenen Eisen kennt man kein Lösungsmittel für Kohlenstoff.

Zersetzt man gasförmige Kohlenstoffverbindungen, so scheidet sich der Kohlenstoff stets amorph (als Russ) aus. Hierher gehören der Kienruss und ähnliche Körper, die aber oft nicht rein sind. Erhitzt man organische, d. h. kohlenstoffhaltige) Substanzen bei Luftausschluss (trockene Destillation), so bleibt eine gewisse Menge ihres Kohlenstoffs als amorphe Kohle zurück, daher dieser Vorgang auch Verkohlung genannt wird. Auf diese Art erhält man Holzkohle aus Holz, Koak aus Stein- oder Braunkohlen. Da aber Holz, Steinkohle u. s. w. stets und wesentlich unorganische Körper (Kali, Kalk, Kieselsäure u. s. w.) enthalten, welche bei ihrem Verbrennen als Asche und natürlich auch in der Kohle zurückbleiben, so ist die Kohle aus jenen Stoffen nicht rein; Kohle aus reinen organischen Verbindungen von C, H und O (z. B. Zuckerkohle) ist frei davon. Aber selbst diese amorphe Kohle ist kein reiner Kohlenstoff, weil sie noch etwas Sauerstoff und Wasserstoff, Thierkohle (z. B. Blutkohle) auch Stickstoff enthält, welche selbst durch langes und heftiges Ausglühen nicht vollständig zu entfernen sind.

Wenn der organische Körper bei seiner Verkohlung nicht schmilzt, so behält die Kohle seine Struktur, so beim Holz und den mageren Steinkohlen; schmilzt er aber, wie z. B. Zucker, fette Steinkohle, (Backkohle), so bildet die Kohle eine schwammige, oft metallglänzende lockere Masse.

Eine wichtige physikalische Eigenschaft der amorphen Kohle ist ihre Fähigkeit, Gase und Dämpfe zu absorbiren und zu verdichten, wodurch sie sogar zu einem Mittel wird, Gasgemenge selbst unter Explosion zu verbinden. In Folge dieser Eigenschaft enthält sie für gewöhnlich Luft und Wasserdampf in ihren Poren verdichtet.

Eine andere physikalische Eigenschaft (Oberflächen-Anziehung) der Kohle ist die, gewisse Stoffe aus Flüssigkeiten anzuziehen, insbesondere Farbstoffe, riechende und faulende Substanzen; diese Anziehung, welche selbst schwächere chemische Verbindungen zersetzt, macht die Kohle fähig, Flüssigkeiten zu klären und zu entfärben, trübes riechendes Wasser trinkbar zu machen,*) Branntwein zu entfuseln, Fleisch

*) Das Trinkwasser wird auf Schiffen in Fässern aufbewahrt, welche innen verkohlt sind.

aufzubewahren u. s. w. Sehr wichtig ist Knochenkohle (Beinschwarz) zur Entfärbung der Zuckerauflösungen.

Die amorphe Kohle theilt sonst die chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffs; je feiner sie vertheilt, je lockerer sie ist, um so leichter ist sie entzündlich (Zunder), während Holzkohle und Koak, wenn sie lange im Glühen erhalten worden, sehr dicht werden, und dann schwer brennbar sind. Gewöhnliche Pflanzen- und Thierkohle hinterlässt beim Verbrennen Asche, Knochenkohle (d. h. in verschlossenen Gefässen verkohlte Knochen) hinterlässt Knochenasche (phosphor- und kohlensauren Kalk).

Ausser dem Wasserstoff und Sauerstoff giebt es kein Element, dessen Verbindungen zahlreicher wären, als den Kohlenstoff. Ausser der Kohlensäure sind alle diese Verbindungen sogenannte organische, d. h. sie sind es, welche den Thier- und Pflanzenorganismus zusammensetzen; sie heissen organisch ihres Vorkommens wegen. Aus ihnen entstehen durch manchfache Reaktionen zahllose andere Kohlenstoffverbindungen, welche ihrer Abstammung wegen gleichfalls organische heissen. Es ist für jetzt nothwendig, alle diese Körper einen besonderen Abschnitt der Chemie, die organische, bilden zu lassen, und ihr Studium erst dann zu beginnen, wenn man die wichtigsten übrigen Körper, die Grundlage der unorganischen Chemie, kennt, obgleich die wissenschaftliche Betrachtung und Erforschung aller auf den nämlichen Grundlagen beruht.

Kohlenwasserstoff.

Der Kohlenstoff ist ein vierwerthiges Element, d. h. er verbindet sich mit 4 At. Wasserstoff zu einer gesättigten Verbindung. Obwohl diese gleich allen Kohlenstoffverbindungen eigentlich der organischen Chemie angehört, so ist es doch zweckmässig, die wichtigsten und einfachsten Kohlenstoffverbindungen schon hier zu erwähnen.

Die Zahl der Kohlenwasserstoffe ist gross, weil es solche giebt, deren Mol. mehr als 1 At. Kohlenstoff enthält; diese sind gesättigte Verbindungen, wenn sie der Formel $C^nH^{2n+2} = CH^4 - H^{(2n-2)}$ entsprechen.

Wir führen hier nur ein Glied der Reihe C^nH^{2n+2}, näm-

lich das Sumpfgas, CH^4, und eines der Reihe $C^n H^{2n}$, nämlich das Aethylen, $C^2 H^4$, an, ohne auf deren nähere Beziehungen zu anderen organischen Verbindungen einzugehen.

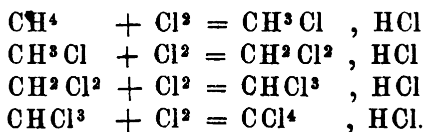
Sumpfgas, $CH^4 = 16$. Bildet sich bei der trocknen Destillation und der Fäulniss organischer Körper. Mithin ist es ein Gemengtheil der Gase, welche bei der Destillation von Holz und von Steinkohlen entstehen, gleichwie es in Sümpfen, Kloaken u. s. w. sich häufig in Blasen entwickelt. In manchen Steinkohlenflötzen ist es in Spalten eingeschlossen, und dringt beim Anhauen derselben mit Gewalt hervor, daher sein Name Grubengas.*) An einzelnen Orten strömt es, oft begleitet von flüssigen Kohlenwasserstoffen (Steinöl) aus der Tiefe (die heiligen Feuer von Baku).

Permanentes farb- und geruchloses Gas, kaum löslich in Wasser; V. G. = 8 (gegen Luft = 0,55). Es brennt mit bläulicher Flamme, und zwar erfordert 1 Vol. des Gases 2 Vol. Sauerstoffgas zur vollständigen Verbrennung, 2 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Kohlensäure bildend. Mithin enthält 1 Vol. Sumpfgas 2 Vol. Wasserstoffgas. Die Verbrennung des Gemenges von Sumpfgas und Sauerstoff geschieht auch durch den elektrischen Funken und ist von einer starken Detonation begleitet, welche, obgleich schwächer, auch erfolgt, wenn ein Gemenge von Gas und Luft mit einem brennenden Körper in Berührung kommt. Noch immer geschehen aus diesem Grunde in Steinkohlengruben Unglücksfälle, wiewohl die Sicherheitslampe (s. Verbrennung) dagegen schützt.

Das Sumpfgas ist eine sehr beständige Verbindung, und selbst wiederholte starke elektrische Funken oder hohe Temperatur zersetzen es nur zum kleinsten Theil.

Chlor und Sumpfgas wirken im Dunkeln nicht auf einander, wohl aber am Licht, zuweilen unter Explosion.

Es gelingt, den Wasserstoff successiv durch Chlor zu ersetzen:



$$CH^4 + Cl^2 = CH^3Cl \;,\; HCl$$
$$CH^3Cl + Cl^2 = CH^2Cl^2 \;,\; HCl$$
$$CH^2Cl^2 + Cl^2 = CHCl^3 \;,\; HCl$$
$$CHCl^3 + Cl^2 = CCl^4 \;,\; HCl.$$

---

*) Findet sich auch in manchem Steinsalz (Knistersalz).

Aethylen, C^2H^4 = 28. Bildet sich bei der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Körper, z. B. der Fette, Harze, der fetten Steinkohlen (Backkohlen) neben dem vorigen. (Die Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe im reinen Zustande gehört in die organische Chemie.)

Farbloses Gas von schwachem Geruch; V. G. = 14 (genau so schwer wie Stickgas, gegen Luft = 0,97), wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol und anderen organischen Flüssigkeiten, in Kochsalzlösung u. s. w.*) Lässt sich durch starken Druck und in hohen Kältegraden zu einer Flüssigkeit verdichten. Es ist brennbar mit leuchtender Flamme, und setzt bei ungenügendem Zutritt von Sauerstoff Kohle (Russ) ab. 1 Vol. bedarf zur vollständigen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas, und bildet 2 Vol. Wasserdampf und 2 Vol. Kohlensäure. Folglich enthält 1 Vol. des Gases gleich dem vorigen 2 Vol. Wasserstoffgas (welche mit doppelt so viel Kohlenstoff verbunden sind als im Sumpfgas). Ein Gemenge des Gases mit Sauerstoff oder Luft detonirt beim Verbrennen noch stärker als jenes.

In der Glühhitze zerfällt das Aethylen in Sumpfgas und Kohle, welche sich an den Gefässwänden absetzt.

Chlor wirkt ähnlich auf Aethylen wie auf Sumpfgas, namentlich aber vereinigen sich gleiche Vol. beider Gase am Licht zu einer in Wasser unlöslichen Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Dieses Verhalten gab dem Aethylen früher den Namen ölbildendes Gas (Elayl). Ein Gemenge von 1 Vol. Aethylen und 2 Vol. Chlorgas verbrennt beim Anzünden mit dunkelrothem Feuer, wobei Chlorwasserstoff gebildet und Kohle als Russ abgeschieden wird.

In dem zur Beleuchtung dienenden Gasgemenge (Leuchtgas), welches durch Destillation von Steinkohlen, Fetten, Harzen, selbst Holz gewonnen wird, ist das Aethylen (und andere ähnliche Kohlenwasserstoffe) ein wichtiger Gemengtheil, weil es die Leuchtkraft der Flamme bedingt.

---

*) Auch von rauchender Schwefelsäure wird es absorbirt, und dadurch von Sumpfgas und anderen Gasen getrennt.

Oxyde des Kohlenstoffs.

Kohlensäure.

$CO^2 = 44.$

V. G. = 22.

Wenn Kohlenstoff in irgend einer Form (krystallisirt oder amorph) verbrennt, so bildet sich Kohlensäure. Sie entsteht mithin beim Verbrennen organischer Körper überhaupt, gleichwie bei deren Fäulniss und beim Athmungsprocess.

In sehr grosser Menge entwickelt sich Kohlensäure an unzähligen Stellen aus dem Erdinnern, oft für sich, oft mit Quellen gemeinsam ausströmend (Kohlensäuerlinge).

Hieraus folgt, dass alle Gewässer der Erde und dass die Luft selbst Kohlensäure enthalten.

Unermesslich gross ist die Masse des kohlensauren Kalks, der ganze Gebirge bildet, theils für sich als Kalkstein, theils mit kohlensaurer Magnesia als Dolomit.

Um Kohlensäure rein darzustellen, zersetzt man ein kohlensaures Salz, z. B. kohlensauren Kalk (am besten weissen Marmor) mit einer Säure.



$$CaCO^3 + 2HCl = CaCl^2 \quad , \quad H^2O \quad , \quad CO^2$$

Kohlensaurer Kalk — Chlorcalcium

Farbloses Gas von stechend säuerlichem Geruch und Geschmack, 22mal schwerer als Wasserstoff, 1½mal schwerer als Luft (V. G. = 1,52).

Durch eine Compressionspumpe auf $\frac{1}{36}$ seines Volums (bei 0°) zusammengedrückt, wird das Kohlensäuregas flüssig; es ist in diesem Zustande leichter als Wasser. Strömt solche flüssige Kohlensäure in die Luft aus, so wird ein Theil gasförmig, ein anderer in Folge der Wärmebindung fest. Sie bildet dann einen weissen schneeähnlichen Körper, der langsamer verdunstet, und, mit Alkohol oder Aether gemischt, die kräftigste Kältemischung darstellt.

Wenn 1 Vol. Sauerstoffgas durch Verbrennung von eingeschlossenem Kohlenstoff sich in Kohlensäure verwandelt, so bleibt der Raum unverändert. 1 Vol. Kohlensäure enthält mithin ein Vol. Sauerstoff (3 Gth. Kohlenstoff haben sich mit 8 Gth. Sauerstoff verbunden).

1 Vol. Wasser löst nahezu 1 Vol. Kohlensäure (unter dem gewöhnlichen Luftdruck) auf. Unter dem Druck von 2, 3 ... n Atmosphären ist die aufgelöste Menge auch 1 Vol., allein dasselbe hat das 2, 3 ... nfache Gewicht von jenem. Kohlensäurehaltiges Wasser hat einen angenehmen Geschmack, und reagirt saue. Unter stärkerem Druck mit Kohlensäure gesättigt, verliert es beim Aufhören des Drucks den Ueberschuss des Gases unter Schäumen (Moussiren), und auch der Rest dunstet beim Stehen an der Luft grossentheils ab. Solche unter stärkerem Druck entstandene Auflösungen von Kohlensäure sind die natürlichen Kohlensäuerlinge (Selters, Fachingen, Driburg, Bilin etc.), und die durch Gährung bereiteten Schaumweine (Champagner) und manche Biere; durch Einpressen von Kohlensäure in Wasser, ohne oder mit Zusatz von Salzen, in Limonade, stellt man Soda- und Selterswasser, moussirende Limonade u. s. w. dar.

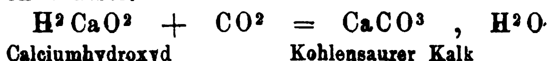
Kohlensäure verlöscht brennende Körper und führt, in grösserer Menge eingeathmet, schnell Erstickung herbei. Da sie sich in Bergwerken, Höhlen, Brunnen, aus der Tiefe hervordringend, oder in Kellern, in denen Wein, Bier, Maische gähren, ansammelt, und wegen ihrer Schwere längere Zeit erhält, so ist das Betreten solcher Orte gefährlich. Man sucht sie, wenn nöthig, durch Luftzug oder in Kalkmilch getauchte Strohbündel zu beseitigen.

Aus kohlensauren Salzen wird sie auf Zusatz von Säuren frei und entweicht als Gas, wodurch ein Aufbrausen (Effervescenz) entsteht. Leitet man sie in Kalk- oder Barytwasser, so entsteht ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Kalk oder Baryt.

Auf diese Art findet man leicht, dass die Luft Kohlensäure enthält, bestimmt aber ihre Menge genauer dadurch, dass man ein bestimmtes Luftvolum durch ein Gefäss mit Kalilauge leitet und die Gewichtszunahme derselben ermittelt.

Die Kohlensäure ist eigentlich das Anhydrid einer Säure; sie hat auch keine Wirkung auf die Oxyde (die Anhydride der Basen); aber mit Basen bildet sie kohlensaure Salze. Während sie z. B. von Kalk (trocknem gebranntem Kalk), CaO, nicht aufgenommen wird, entsteht bei Anwendung des

Calciumhydroxyds, der Basis, kohlensaurer Kalk unter Bildung von Wasser.



Die wahre Kohlensäure, eine bis jetzt hypothetische Verbindung, muss also = H^2CO^3 sein, und daher 2 At. Wasserstoff in den Salzen durch Metall ersetzt werden, so ist sie dihydrisch und vom Typus: Zwei Mol. Wasser.



Die Atomgruppe CO, als Vertreterin von H^2, ist demnach zweiwerthig.

Kohlenoxyd.

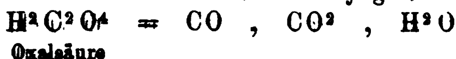
CO = 28.

V. G. = 14.

Wenn Kohlensäure mit glühender Kohle in Berührung kommt, so verwandelt sie sich in Kohlenoxydgas.



Wird Oxalsäure, eine organische Säure, erhitzt, so entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxydgas.



Dasselbe erfolgt beim Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure, welche das Wasser aufnimmt. Die Kohlensäure wird entfernt, wenn man das Gasgemenge durch Kalkmilch (oder Kalilauge) leitet.

Auch bei der Reduktion von Metalloxyden mit Kohle in der Hitze bildet sich Kohlenoxyd.

Farbloses, permanentes Gas ohne Geruch; V. G. genau gleich dem des Stickgases und des Aethylens. Verbrennt mit blauer Flamme, wobei 1 Vol. des Gases ½ Vol. Sauerstoff verbraucht, und 1 Vol. Kohlensäure bildet. Mithin enthält 1 Vol. Kohlenoxyd ½ Vol. Sauerstoff. Diese Verbrennung beobachtet man in Oefen jeder Art, weil die durchs Verbrennen der Kohle entstandene Kohlensäure sich durch die Masse der glühenden Kohlen in Kohlenoxydgas verwandelt, welches durch die eindringende Luft wiederum zu Kohlensäure verbrennt.

Es wirkt, in kleiner Menge eingeathmet, erstickend.

Mit Chlor giebt es im Sonnenlicht eine gasförmige Verbindung, Carbonylchlorid (Chlorkohlenoxyd, Phosgengas), welches als



$$CO \cdot Cl^2 \text{ oder als } C\begin{cases} O \\ Cl^2 \end{cases}$$

betrachtet werden kann, und mit Wasser Chlorwasserstoff- und Kohlensäure bildet.

Schwefelkohlenstoff.

$CS^2 = 76.$

Gas-V. G. = 38.

Man leitet Schwefeldämpfe über stark glühende Kohle, und kühlt das gasförmige Produkt gut ab.

Farblose, dünne, stark lichtbrechende, durchdringend riechende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,27, Siedepunkt = 48° ist. Unlöslich in Wasser, unter welchem man sie aufbewahrt. Sehr leicht brennbar mit blauer Flamme und unter Bildung der Anhydride von Kohlensäure und schwefliger Säure. Der ebenso leicht entzündliche Dampf dieser flüchtigen Verbindung ($2\frac{2}{3}$mal schwerer als Luft) bildet mit 4 Vol. Sauerstoff ein sehr heftig detonirendes Knallgas, bei dessen Verbrennung 2 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. schweflige Säure entstehen; 1 Vol. enthält also 1 Vol. Schwefelgas.

Schwefelkohlenstoff löst Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, manche organische Verbindungen, z. B. Fette, auf, erweicht Kautschuk, und dient derartigen Zwecken, wird aber durch das Einathmen seiner Dämpfe schädlich.

Es entsprechen sich:

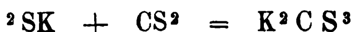


CS^2 und H^4S^2 = 2 Mol. Schwefelwasserstoff,



CO^2 und H^4O^2 = 2 „ Wasser.

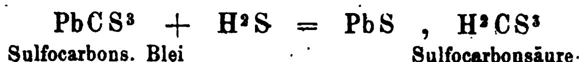
Schwefelkohlenstoff verbindet sich mit elektropositiven Schwefelmetallen zu Schwefelsalzen, Sulfocarbonate genannt.



$$^2SK + CS^2 = K^2CS^3$$

Schwefelkalium — Kaliumsulfocarbonat

Aus solchen löslichen Salzen erhält man durch Fällung mit Metallsalzen unlösliche Sulfocarbonate. Zerlegt man das Bleisalz durch Schwefelwassetstoff, so erhält man die Sulfocarbonsäure.



$$PbCS^3 + H^2S = PbS \quad , \quad H^2CS^3$$

Sulfocarbons. Blei — Sulfocarbonsäure.

Dies ist mithin die der Kohlensäure entsprechende Säure jener Salze.

Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyan.

Wenn sich ein vierwerthiges Atom Kohlenstoff an ein dreiwerthiges Atom Stickstoff lagert, so entsteht die Atomgruppe Cyan, welche eine Verwandschaftseinheit frei hat, also einwerthig ist. Das Cyan ist also ein zusammengesetztes Radikal, dessen Atom (die kleinste in Verbindungen eintretende Menge) = CN = 26,*) dessen Mol. (die kleinste Menge im freien Zustande) = $C^2N^2 = (CN)^2 = Cy^2 = 52$ ist.

Kohlenstoff und Stickstoff verbinden sich nur bei Gegenwart gewisser Metalle (Kalium oder Natrium) in der Glühhitze, wobei Cyankalium oder Cyannatrium entsteht. Dies geschieht z. B., wenn ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle in Stickgas geglüht wird. Auf solche Art entsteht Cyankalium auch in den Eisenhohöfen. Für technische Zwecke wird Potasche, d. h. unreines kohlensaures Kali, mit stickstoffhaltigen organischen Stoffen oder deren (stickstoffhaltiger) Kohle in der Glühhitze geschmolzen, und das entstandene Cyankalium in Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) verwandelt.

Erhitzt man Cyanquecksilber, so zerfällt es in Quecksilber und Cyan, welches gasförmig entweicht.

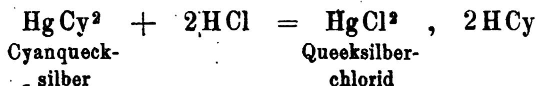
Cyan ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem heftigen Geruch; V. G. = 26; wird durch Compression auf $\frac{1}{5}$ seines Volums oder durch Abkühlen bis — 18° flüssig und bei — 40° fest. Es ist brennbar mit violetrother Flamme; 1 Vol. des Gases giebt mit 2 Vol. Sauerstoffgas 1 Vol. Stickgas und 2 Vol. Kohlensäure. 1 Vol. Cyangas enthält also 1 Vol. Stickgas. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man es über glühendes Kupferoxyd leitet. Vom Eisen wird es in der Glühhitze in Stickgas und Kohle zersetzt. Es ist in Wasser ziemlich löslich, aber die Lösung wird bald braun, und es bilden sich eigenthümliche organische Verbindungen.

Als einwerthiges elektronegatives Radikal hat das Cyan

*) Gewöhnlich Cy geschrieben.

die grösste Analogie mit dem Chlor. Mit 1 At. Wasserstoff bildet es die Cyanwasserstoffsäure, HCy, welche mithin dem Typus Wasserstoff oder Chlorwasserstoff angehört.

Sie wird dargestellt durch Zersetzung von Cyanquecksilber mit Chlorwasserstoffsäure.



$$\underset{\text{Cyanquecksilber}}{HgCy^2} + 2HCl = \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl^2}, \; 2HCy$$

Durch gute Abkühlung erhält man sie als eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Bittermandelgeruch; V. G. = 0,697; Siedepunkt 26°,5; bei — 15° erstarrend. Sie erleidet nach einiger Zeit eine freiwillige Zersetzung, oft unter Explosion.

Im verdünnten Zustande wird sie durch Destillation von Kaliumeisencyanür und verdünnter Schwefelsäure dargestellt, indem man die Dämpfe in eine kalte Vorlage mit Wasser leitet. Auch sie bräunt sich mit der Zeit, wenn sie nicht etwas einer anderen Säure enthält.

Die Cyanwasserstoflsäure, oft Blausäure genannt, ist eines der heftigsten Gifte, in kleinster Menge augenblicklich tödtend. Selbst die verdünnte Säure, welche als Arzneimittel dient, ist mit grosser Vorsicht zu behandeln. Ihre Bildungsweise aus bitteren Mandeln u. s. w. gehört in die organische Chemie, und dasselbe gilt von den übrigen Cyanverbindungen.

Anhang.

Der Verbrennungsprocess.

Jeder chemische Process, welcher mit einer Entwicklung von Licht und Wärme verbunden ist, ist im Allgemeinen ein Verbrennungsprocess. Wenn Kalium in Chlor, Kupfer in Schwefeldampf, Antimon in Chlor sich unter einer Feuererscheinung verbinden, so verbrennen diese Metalle. Im engeren Sinne jedoch heisst Verbrennung die unter Licht- und Wärmeentwicklung erfolgende Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff; die Verbrennung ist dann ein Oxydationsprocess, und dieser Art ist jede Verbrennung in der Luft.

Die meisten Körper verbinden sich erst in höherer Temperatur mit dem Sauerstoff; sie müssen also zuvörderst erhitzt

werden, was gewöhnlich durch Berührung mit einem brennenden (oder glühenden) Körper geschieht (Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Kohle). Eisen verbrennt in der Luft mit Funkensprühen, wenn es zuvor zum Weissglühen erhitzt wurde. Je feiner zertheilt aber ein Körper ist, um so leichter ist er brennbar, d. h. um so niedriger ist die Temperatur, bei welcher die Verbindung mit Sauerstoff erfolgt. Eisenpulver, an einem Magnet locker angehängt, verbrennt bei Berührung mit einer Lichtflamme; sehr poröse Kohle (Zunder) erglüht durch einen Funken; ja unter Umständen sind solche fein zertheilte Körper selbstentzündlich (pyrophorisch), wie Eisen, aus Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirt, feines Kohlenpulver, fein zertheilter Phosphor.

Bei einem brennenden Körper erhitzen die brennenden Theile die nächstliegenden, und so setzt sich die Verbrennung fort. Dagegen verlöscht ein brennender Körper, wenn man ihm die nöthige Wärme entzieht (glühende Kohle auf einem Metall als gutem Wärmeleiter), was am häufigsten durch Uebergiessen mit kaltem Wasser geschieht; er verlöscht aber auch, wenn man den weiteren Zutritt des Sauerstoffs abhält (Bedecken mit Sand oder Erde) oder ihn in eine Gasart bringt, welche zum Verbrennen untauglich ist (Stickgas, Kohlensäure, schweflige Säure).

Manche Körper verbrennen mit Flamme, andere ohne Flamme. Ist der Körper selbst gasförmig, oder verwandelt er sich bei der Verbrennungstemperatur in Gas (Dampf), oder ist das Verbrennungsprodukt gasförmig, so entsteht eine Flamme. Flamme ist also glühendes Gas. Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff sind Gase, Schwefel, Phosphor, Zink werden beim Verbrennen gasförmig; sie verbrennen also mit Flamme. Eisen und sein Verbrennungsprodukt Eisenoxydoxydul sind nicht flüchtig, daher verbrennt das Eisen ohne Flamme.

Die gewöhnlichen Brennmaterialien sind Kohlenstoff (Holzkohle, Koak), oder kohlenstoffhaltige Gase, d. h. Gemenge von Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd und etwas Wasserstoff (Leuchtgas aus Steinkohle u. s. w.) oder es sind organische Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (Holz, Torf, Braun- und Steinkohle, Fette wie Oel, Talg, Stearin-

säure, Wachs; ferner Alkohol u. s. w.). In neuerer Zeit dienen auch feste und flüssige Kohlenwasserstoffe als Leuchtmaterial (Paraffin, Steinöl oder Petroleum, Theeröle unter dem Namen Photogen, Solaröl u. s. w.)

Die flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe verwandeln sich beim Erhitzen direkt in Gas oder Dampf, welcher durch den Zutritt des Sauerstoffs zu Kohlensäure und Wasser verbrennt; bei den gasförmigen versteht sich dies von selbst. Allein die festen und flüssigen sauerstoffhaltigen Brennmaterialien (z. B. Holz, Steinkohle, Fett), welche an sich nicht flüchtig sind, werden in der Hitze zersetzt, entwickeln brennbare Gase, und diese sind es, welche in der Flamme verbrennen. Bei ihnen und auch bei dem an sich flüchtigen Alkohol nimmt der eigene Sauerstoff an der Verbrennung Theil. Also brennen nicht Holz, Steinkohle, Fett als solche, sondern ihre in der Hitze sich bildenden brennbaren Zersetzungsprodukte. Der Docht der Kerzen und Lampen führt den flüssigen Brennstoff durch seine Capillarität der Flamme dauernd zu.

Auch glühende Gase werden durch gute Wärmeleiter (Metalle) so stark abgekühlt, dass die Verbrennung an der Berührungsstelle aufhört. Deshalb schlägt eine Flamme nicht durch ein feines Drahtnetz, und hierauf beruht Davy's Sicherheitslampe, welche bewirkt, dass ein explosives Gemisch von Sumpf- (Gruben-) Gas und Luft, wie es in Steinkohlengruben sich bildet, nur innerhalb der Lampe verbrennt.

Sehr wichtig ist der Unterschied zwischen leuchtenden und nichtleuchtenden Flammen. Wasserstoff, Sumpfgas, Alkohol verbrennen mit nichtleuchtender Flamme. Dagegen geben Aethylen, Phosphor, Zink hellleuchtende Flammen. Die Ursache des Leuchtens ist die, dass ein fester Körper in der Flamme ausgeschieden und zum hellen Glühen erhitzt wird. Bei der Phosphorflamme ist es Phosphorsäureanhydrid, beim Zink Zinkoxyd, bei den leuchtenden Flammen kohlenstoffhaltiger Gase ist es stets fein zertheilte Kohle, daher alle gewöhnlichen leuchtenden Flammen an einen kalten Körper Kohle (Russ) absetzen. Deshalb wird jede nichtleuchtende Flamme leuchtend, wenn ein fester Körper darin zum Glühen kommt (Kalk, Platin in der Wasserstoffflamme).

Da die Leuchtkraft der gewöhnlichen Flammen von Kohlenstoff herrührt, welcher in der Flamme aufsteigt und an ihrem Rande und an ihrer Spitze verbrennt (wo stets die höchste Temperatur herrscht), so begreift man, dass bei grossem Gehalt an Kohlenstoff oder bei ungenügendem Luftzutritt der ausgeschiedene Kohlenstoff nicht zum Weissglühen gelangt; solche Flammen sind gelb oder roth und führen viel Kohle (als Russ) in die Luft. Jede schlecht construirte Lampe, oder jede, deren Zugglas nicht die richtige Zufuhr an Luft zur Flamme gestattet, geben Belege dazu. Durch verstärkten Luftzug verbrennen auch solche Körper mit heller weisser Flamme. Ueberschreitet aber die Menge des zugeführten Sauerstoffs die richtige Grenze, so wird die in der Flamme ausgeschiedene Kohle verbrannt, und die Flamme wird nichtleuchtend. Dies geschieht z. B. durch zu hohe Zuggläser oder dadurch, dass man Leuchtgas sich mit Luft mischen lässt und dann entzündet (Gaslampen in Laboratorien und für technische Zwecke).

Gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen brennbaren Körper entwickeln beim Verbrennen sehr verschiedene Temperaturen. Da man diese direkt nicht genau bestimmen kann, so bestimmt man, wieviel Wasser durch die Verbrennung von 1 Th. eines Körpers um 1° erwärmt wird, und bezeichnet diese Wassermengen als Wärmeeinheiten; sie ergeben die absolute Heizkraft des Körpers.

So z. B. werden durch Verbrennen von 1 Gthl. Kohlenstoff 80 Th. Wasser von 0 — 100°, also 8000 Th. Wasser um 1° erwärmt, und in dieser Weise hat man gefunden für

Holz	2700—3600	Wärmeeinheiten.
Steinkohle	6000	
Alkohol	6800	
Kohlenstoff	8000	
Fett	9000	
Sumpfgas	13000	
Wasserstoff	34600	

Die absolute Heizkraft des Wasserstoffs ist also etwa 4,5 mal grösser als die des Kohlenstoffs.

Da 1 Th. Kohlenstoff sich mit $2\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff zu Kohlensäure, 1 Th. Wasserstoff aber mit 8 Th. Sauerstoff zu Wasser

verbindet, so bedarf der Wasserstoff dreimal so viel Sauerstoff zum Verbrennen als ein gleiches Gewicht Kohlenstoff. Oder eine und dieselbe Menge Sauerstoff verbrennt dreimal so viel Kohlenstoff als Wasserstoff, und die dabei freiwerdenden Wärmemengen verhalten sich = 3 · 8000 : 34600 oder fast = 1 : 1½ (sind nicht gleich, wie man früher annahm).

Die absolute Heizkraft von Brennmaterialien wird für die Praxis am besten dadurch bestimmt, dass man bestimmte Gewichtsmengen unter einem Dampfkessel verbrennt und die Menge des in Dampf verwandelten Wassers bestimmt.

Die Verbrennungstemperatur lässt sich wegen Mangel an passenden Pyrometern nicht beobachten. Sie lässt sich jedoch berechnen, und ist z. B. für Kohlenstoff

a. in Sauerstoff

$$\frac{8000}{3\frac{2}{3} \cdot 0{,}2164} = 10082°$$

b, in Luft

$$\frac{8000}{3\frac{2}{3} \cdot 0{,}2164 + 8\frac{8}{9} \cdot 0{,}244} = 2700°$$

Hier ist $3\frac{2}{3}$ die Menge Kohlensäure, welche aus 1 Th. Kohlenstoff entsteht, und $8\frac{8}{9}$ die des Stickstoffs, die neben den $2\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff in der Luft enthalten sind, und die Zahlen 0,2164 und 0,244 sind die specifische Wärme der Kohlensäure und des Stickstoffs. Bei einer derartigen Rechnung wird vorausgesetzt, dass die Verbrennungsprodukte (und das Stickgas) sämmtliche Wärme aufnehmen; in der Wirklichkeit ist die Temperatur nicht so hoch, weil durch Leitung und Strahlung Wärme abgegeben wird.

Kohlenstoff erzeugt mithin in reinem Sauerstoff eine fast viermal höhere Temperatur als in Luft.

Die Apparate, deren man sich bei technisch-chemischen Processen im Grossen bedient, um hohe Temperaturen hervorzubringen, sind Schacht- oder Flammenöfen, mit oder ohne Gebläse, und die Substanzen werden in ihnen entweder direkt, oder eingeschlossen in Tiegel, Retorten, Cylinder, Röhren, Muffeln, erhitzt. In einem Flammenofen schlägt die Flamme des auf dem Rost brennenden Brennstoffs über die Feuerbrücke auf den seitlich angebauten und überwölbten Heerd, und je nach der Menge der durch den Rost oder besondere

Oeffnungen eintretenden Luft wirken die glühenden Gase oxydirend oder reducirend, während Schachtöfen, in welchen das Schmelzgut mit dem Brennmaterial gemengt ist, vorzugsweise für reducirende Schmelzprocesse sich eignen.

Das Löthrohr ist ein Apparat, mit welchem man im Kleinen gleichfalls die beiden entgegengesetzten Wirkungen hervorbringt.

Bor.

At. = B = 11.

Durch Erhitzen von Borsäureanhydrid B^2O^3 mit Kalium oder Natrium erhält man amorphes Bor, ein grünbraunes unschmelzbares Pulver, an der Luft verbrennend, in Salpetersäure auflöslich.

Setzt man aber Borsäure oder amorphes Bor mit Aluminium einer starken Hitze aus, und behandelt die Masse mit Säuren, so bleibt krystallisirtes Bor zurück. Die Krystalle sind viergliedrig (isomorph mit dem Zinn), durchsichtig, farblos, gelb oder braun, in Glanz und Härte dem Diamant nahe kommend, V. G. = $2{,}_{68}$, unschmelzbar und unverbrennlich und unauflöslich in Säuren.

Eine Verbindung mit Wasserstoff ist nicht bekannt.

Borsäure.

H^3BO^3 = 62.

Kommt in der Natur im freien Zustande und in Form borsaurer Salze vor.

Borsäure findet sich in heissen Wasserdämpfen, welche mit Kohlensäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. dem Erdinnern entströmen, wie z. B. in dem alten Krater der liparischen Insel Volcano, in den Maremmen Toscanas, in Californien und auch in heissen Mineralwassern (z. B. von Aachen, Wiesbaden). Sie wird insbesondere in Toscana im Grossen gewonnen, indem man die heissen Dampfströme in Bassins mit Wasser leitet, worin sie sich verdichten, und die Flüssigkeit in flachen Bleipfannen durch darunter geleitete heisse Dämpfe verdunstet, bis die Borsäure beim Erkalten auskrystallisirt. Auf diese Art werden in Toscana jährlich 2 Mill.

Kilogramm gewonnen, welche zur Darstellung von Borax dienen (s. Natronsalze).

Im Kleinen erhält man sie durch Zusatz einer Säure zu einer heissen Auflösung von Borax (borsaurem Natron); beim Erkalten scheidet sie sich in Krystallen aus.

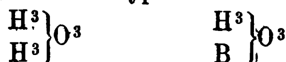
Weisse glänzende Krystallblättchen, von fettigem Anfühlen, schwachem Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich; verflüchtigt sich theilweise beim Abdampfen oder Kochen ihrer Lösung, worauf ihr Vorkommen beruht. Auch in Alkohol ist sie löslich, und diese Lösung brennt mit grüner Flamme. Beim Erhitzen bläht sie sich stark auf, und es treten bei 100° die Elemente von 1 Mol. Wasser aus, so dass sie nun HBO^2 ist. Auch diese Säure hat die Eigenschaft, dass aus 2 Mol. in der Glühhitze 1 Mol. Wasser sich ausscheidet, wodurch sie in das Anhydrid übergeht



$$2HBO^2 - H^2O = B^2O^3$$

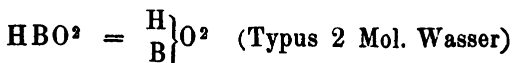
Das Letztere bildet ein farbloses durchsichtiges Glas, welches erst in den höchsten Temperaturen verdampft.

Das Bor ist gleich dem Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth ein dreiwerthiges Element. Die Borsäure selbst gehört dem Typus drei Mol. Wasser an.



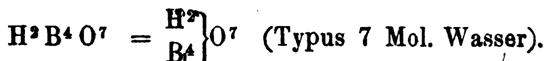
$$\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 \qquad \left.\begin{matrix}H^3\\B\end{matrix}\right\}O^3$$

Die Mehrzahl der borsauren Salze gehört aber zweien Borsäuren an, welche sich zu jener verhalten, wie Meta- und Pyrophosphorsäure zu Phosphorsäure, nämlich der schon erwähnten



$$HBO^2 = \left.\begin{matrix}H\\B\end{matrix}\right\}O^2 \quad \text{(Typus 2 Mol. Wasser)}$$

und



$$H^2B^4O^7 = \left.\begin{matrix}H^2\\B^4\end{matrix}\right\}O^7 \quad \text{(Typus 7 Mol. Wasser).}$$

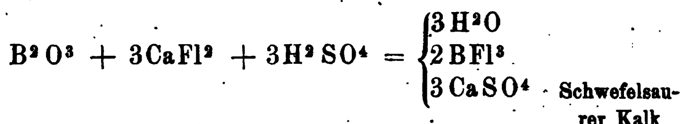
Letztere ist = 4 Mol. $H^3BO^3 - 5H^2O$.

Der Borax, dzs bekannteste Salz, ist = $Na^2B^4O^7$.

Chlorbor, BCl^3, bildet sich durch Erhitzen von Bor in Chlor unter Feuererscheinung. Stark rauchende, schon bei 17° siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser Borsäure und Chlorwasserstoffsäure liefert.

Fluorbor, BFl^3, entwickelt sich gasförmig beim Er-

hitzen von Borsäureanhydrid, Fluorcalcium (Flussspath) und Schwefelsäure.

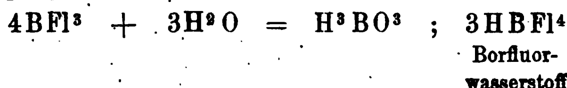


$$B^2O^3 + 3CaFl^2 + 3H^2SO^4 = \begin{cases} 3H^2O \\ 2BFl^3 \\ 3CaSO^4 \end{cases}$$

Schwefelsaurer Kalk

Das Wasser bleibt mit dem schwefelsauren Kalk verbunden.

Fluorbor ist ein stechend riechendes, stark rauchendes Gas, welches sich mit Wasser zu Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure zersetzt.

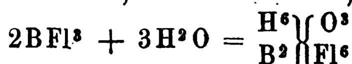


$$4BFl^3 + 3H^2O = H^3BO^3 \; ; \; 3HBFl^4$$

Borfluorwasserstoff

Diese Säure ist die der Borsäure HBO^2 entsprechende Fluorverbindung, und giebt analoge Salze, z. B. das schwerlösliche Borfluorkalium, $KBFl^4$.

Trifft aber Fluorbor mit weniger Wasser zusammen, so entsteht eine andere Säure, Fluorborsäure,



$$2BFl^3 + 3H^2O = \left.\begin{matrix} H^6 \\ B^2 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} O^3 \\ Fl^6 \end{matrix}\right.$$

welche gleich der gewöhnlichen Borsäure H^3BO^3 ist, in welcher (in 2 Mol.) die Hälfte des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt ist.

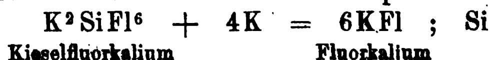
Stickstoffbor, BN, bildet sich direkt, so wie durch Erhitzen von Bor in Ammoniakgas. Ein weisses Pulver, welches von Säuren, Alkalien, Chlor etc. nicht angegriffen wird.

Gruppe des Siliciums.

Silicium (Kiesel).

At. = Si = 28.

Durch Erhitzen von Kieselsäure (anhydrid) oder von Kieselfluorkalium (-natrium) mit Kalium (Natrium) und Behandeln mit Wasser erhält man amorphes Silicium.



$$K^2SiFl^6 + 4K = 6KFl \; ; \; Si$$

Kieselfluorkalium — Fluorkalium

Das amorphe Silicium ist braun, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Kieselsäure, löst sich nur in Fluorwasserstoffsäure und in Alkalien auf.

Glüht man aber Kieselfluorkalium mit Aluminium, oder mit Zink und Natrium, so entsteht krystallisirtes Silicium, welches beim Behandeln der Masse mit Säuren zurückbleibt. Schwarze glänzende reguläre Oktaeder, deren V. G. = 2,34; unverbrennlich, selbst in Sauerstoff, in starker Hitze schmelzbar.

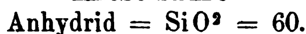
Siliciumwasserstoff.


H^4Si (?).

Bildet sich beim Behandeln einer Verbindung von Silicium und Magnesium mit Chlorwasserstoffsäure, ist aber bisher nur im Gemenge mit Wasserstoff bekannt.

Farbloses, an der Luft mit Detonation selbstentzündliches Gas, mit weisser Flamme und unter Bildung ringförmiger Nebel zu Kieselsäure und Wasser verbrennend. Bei nicht genügendem Luftzutritt scheidet sich amorphes Silicium ab. In der Glühhitze zersetzt es sich, analog dem Arsen- und Antimonwasserstoff, und bildet einen glänzenden Siliciumspiegel.

Kieselsäure.


Anhydrid = SiO^2 = 60.

Das Anhydrid der Kieselsäure, schlechthin Kieselsäure genannt, ist die verbreitetste Verbindung, da es in fast allen Gesteinen vorkommt, und zwar an sich sowohl, wie auch in Form kieselsaurer Salze (Silikate).

Die freie Kieselsäure des Mineralreichs, der Quarz, ist die krystallisirte Form; ihre Krystalle gehören dem sechsgliedrigen System an, sind sehr hart, farblos oder manchfach gefärbt, haben ein V. G. = 2,6, sind doppelbrechend (optisch einaxig) und besitzen Circularpolarisation. Der Quarz tritt in sehr vielfachen Abänderungen auf (z. B. Bergkrystall, Chalcedon, Achat, Feuerstein), bildet in losen Körnern, (Quarzsand) an vielen Punkten die obere Bedeckung der festen Erdmasse, gleichwie den Boden des Meeres, der Seen und Flüsse, oder in Körnern, welche durch ein Bindemittel

vereinigt sind (Sandstein), ganze Gebirge und unterirdische Schichten.

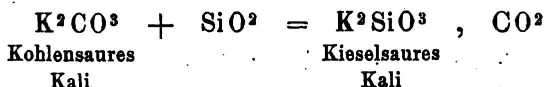
In diesem krystallisirten Zustande ist die Kieselsäure unauflöslich in Wasser und Säuren (ausgenommen Fluorwasserstoffsäure) so wie in den Auflösungen der Alkalien. Sie schmilzt nur vor dem Knallgasgebläse, verwandelt sich aber dadurch in amorphe Kieselsäure, ein durchsichtiges Glas. Dieser Uebergang erfolgt jedoch schon vor dem Schmelzen in starker Hitze, wenigstens theilweise.

Amorphe Kieselsäure kommt ebenfalls, wiewohl nicht so häufig, in der Natur vor, und heisst Opal. Sie ist aus der Zersetzung (Verwitterung) von Silikaten durch den Einfluss kohlensäurehaltiger Wasser entstanden, und bildet glasige oder harzähnliche Massen von muschligem Bruch, geringer Härte, einem V. G. = 2,2, welche einfach lichtbrechend sind. Im amorphen Zustande ist die Kieselsäure bei ihrer Abscheidung aus Silikaten in Wasser löslich, deshalb enthalten viele Wässer kleine Mengen, gewisse heisse Wässer (z. B. die heissen Springquellen oder Geisir auf Island und Neuseeland) jedoch grössere Mengen Kieselsäure. Durch Verdunsten des Wassers schlägt sie sich amorph (Kieselsinter) nieder. Aber die Gewässer setzen auch unter Umständen krystallisirte Kieselsäure (Quarz) ab, wie denn z. B. als Versteinerungsmaterial von Holz bald Opal, bald Quarz gefunden wird. Lebende organische Körper nehmen aus dem Wasser amorphe Kieselsäure in sich auf; die Kieselschalen von Infusorien bestehen daraus; in allen Pflanzenaschen findet sie sich; im Stroh der Gräser in grosser Menge, ja in Höhlungen des Bambus sondert sie sich als Opal (Tabaschir) öfters ab.

Künstlich erhält man amorphe Kieselsäure, wenn man die Auflösung von kieselsaurem Kali (Natron) mit einer Säure versetzt; es entsteht ein gelatinöser Niederschlag, welcher getrocknet und geglüht ein feines weisses Pulver liefert. Oder man leitet Fluorkiesel (s. diesen) in Wasser, wobei dieselben Erscheinungen eintreten.

Die amorphe Kieselsäure ist in den Auflösungen der Alkalien, die fein zertheilte künstlich dargestellte selbst in denen der kohlensauren Alkalien auflöslich.

Die Kieselsäure ist feuerbeständig. Glüht man sie mit Salzen, so treibt sie die Anhydride der Säuren dieser Salze aus. Trägt man z. B. Kieselsäure in geschmolzenes kohlensaures Kali, so entweicht Kohlensäureanhydrid unter Aufbrausen und es bildet sich kieselsaures Kali.



$$K^2CO^3 + SiO^2 = K^2SiO^3 \;,\; CO^2$$

Kohlensaures Kali — Kieselsaures Kali

Die auf nassem Wege aus Silikaten sich abscheidende gelatinöse Masse ist, bevor sie scharf getrocknet oder geglüht worden, die wahre Kieselsäure H^4SiO^4, welche aber durch Wärme leicht in Wasser und H^2SiO^3 zerfällt, die wiederum in H^2O und SiO^2 (Anhydrid) sich spaltet.

Unter Umständen erhält man Kieselsäuren, welche sich dadurch gebildet haben, dass 2 oder mehrere Mol. der Säure H^4SiO^4 sich zusammenlagern und daraus ein oder mehrere Mol. Wasser austreten. Z. B.



$$H^4Si^3O^8 = 3H^4SiO^4 - 4H^2O$$



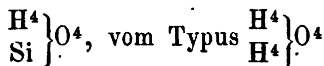
$$H^2Si^3O^7 = 3H^4SiO^4 - 5H^2O$$

Die solchen Säuren (Polykieselsäuren) entsprechenden Salze sind die Mehrzahl der Silikate, welche die grosse Masse der Mineralien bilden.

Zu den künstlichen Silikaten gehören das Glas, die Schlakken u. s. w.

Die chemischen Eigenschaften und die Isomorphie der entsprechenden Verbindungen stellen das Silicium in eine Reihe mit Zinn, Titan, Zirkonium und einigen anderen seltenen Elementen. Ihre Säureanhydride sind $= RO^2$, ihre Chlor- und Fluorverbindungen $= RCl^4$ und RFl^4.

Alle sind gleich dem Kohlenstoff vierwerthig, und deshalb ist die wirkliche Kieselsäure



$$\left.\begin{matrix}H^4\\Si\end{matrix}\right\}O^4, \text{ vom Typus } \left.\begin{matrix}H^4\\H^4\end{matrix}\right\}O^4$$

4 Mol. Wasser

Es giebt noch andere Verbindungen von Silicium, Wasserstoff und Sauerstoff, welche sehr interessant aber sehr leicht zersetzbar sind.

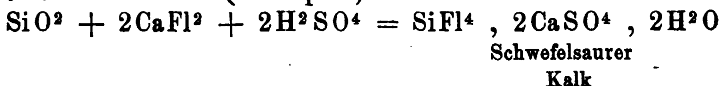
Aus einer Verbindung von Silicium und Calcium (Kieselcalcium) entsteht durch Chlorwasserstoffsäure im Dunkeln ein gelber Körper, Silicon, der sich beim Erhitzen in Kieselsäureanhydrid und selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff zersetzt, welcher selbst wieder grossentheils in Wasserstoff und amorphes Silicium zerfällt.

Roheisen ist stets siliciumhaltig. Beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure bleibt ein weisser gelatinöser Körper zurück. Derselbe scheint sich auch aus dem Silicon durch Einwirkung von Licht und Wasser zu bilden; man hat ihn Leucon genannt. In der Hitze giebt er dieselben Produkte.

Beide lösen sich in Alkalien, selbst in Ammoniak, unter Entwicklung von Wasserstoff zu kieselsaurem Salz auf. Ihre Zusammensetzung ist jedoch noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Chlorkiesel, $SiCl^4$, entsteht durch Erhitzen von Silicium in Chlor, oder durch Glühen von Kieselsäure und Kohle in Chlor. Eine farblose rauchende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser zu Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

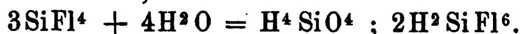
Fluorkiesel, $SiFl^4$, ist ein farbloses, erstickend sauer riechendes, an der Luft rauchendes Gas, welches sich bildet, wenn man Kieselsäure in Fluorwasserstoffsäure auflöst, oder Kieselsäure (oder ein Silikat, z. B. Glas) mit einem Fluorür, z. B. Fluorcalcium (Flussspath) und Schwefelsäure erhitzt.



$$SiO^2 + 2CaFl^2 + 2H^2SO^4 = SiFl^4 , \underset{\text{Schwefelsaurer Kalk}}{2CaSO^4} , 2H^2O$$

Das V. G. des Gases ist = 52 (3,6 gegen Luft). Auf seiner Bildung beruht das Aetzen des Glases durch Fluorwasserstoffsäure.

Leitet man Fluorkiesel in Wasser, so scheidet sich Kieselsäure gallertartig ab, und es bildet sich Kieselfluorwasserstoffsäure, H^2SiFl^6.



$$3SiFl^4 + 4H^2O = H^4SiO^4 ; 2H^2SiFl^6.$$

Sie stellt eine saure, das Glas nicht angreifende Flüssigkeit dar, welche als $2HFl + SiFl^4$ zu betrachten ist, in welche sie beim Verdunsten oder Erhitzen zerfällt, oder als die der Kieselsäure H^2SiO^3 entsprechende Fluorverbindung.

Ihr Wasserstoff ist durch Metalle ersetzbar; es entstehen

Kieselfluormetalle, von denen manche, z. B. Kieselfluorkalium, K^2SiFl^6, Kieselfluorbaryum, $BaSiFl^6$, unlöslich sind.

Zirkonium.

At. = Zr = 90.

Ein seltenes Element, nur in Form des Säureanhydrids vorkommend. Zirkonsäure, ZrO^2, bildet mit Kieselsäure als ZrO^2, SiO^2 den Zirkon, dessen durchsichtige Abänderungen als Hyazinth zu den Edelsteinen gehören. Aus ihm stellt man die Säure dar, welche frisch gefällt eine schleimige, getrocknet eine gummiähnliche amorphe Masse bildet, wahrscheinlich H^4ZrO^4 ist, sich in Säuren auflöst, beim Erhitzen unter Feuererscheinung aber in das Anhydrid ZrO^2, ein weisses, nur in Schwefelsäure auflösliches Pulver, sich verwandelt.

Klaproth entdeckte die Zirkonsäure 1789 im Zirkon. Sie hat sich später noch in einigen anderen seltenen Mineralien gefunden.

Thorium, Th.

Ein äusserst seltener Körper, der mit Silicium und Sauerstoff den Thorit, ein Mineral von der Form des Zirkons, bildet.

Das Oxyd, gewöhnlich Thorerde genannt, ThO^2, hat ein V. G. = 9,4, und gleicht für sich und in seinen Verbindungen mit Säuren der Zirkonsäure in hohem Grade.

Das Thorium wurde 1829 von Berzelius entdeckt.

Titan.

At. = Ti = 48.

Kommt in oxydirter Form, insbesondere im Titaneisen, ziemlich häufig vor.

Das Titan wird durch Erhitzen von Titanfluorkalium mit Kalium als schwarzes Pulver erhalten.

Mit Sauerstoff verbindet es sich zu Titansäure (-Anhydrid), TiO^2, welche sich in Gestalt von drei verschiedenen Mineralien findet: am häufigsten als Rutil (worin TiO^2 die Krystallform von SnO^2, Zinnstein hat), sparsam als Brookit und Anatas. Sie ist also trimorph. Künstlich erhält man sie durch Schmelzen eines titanhaltigen Minerals mit saurem schwefelsaurem Kali, Ausziehen mit kaltem Wasser und Kochen der Auflösung, wodurch sie gefällt wird. Nach dem Glühen bildet sie ein weisses, in Säuren und Alkalien unauflösliches Pulver.

Die wahre Titansäure ist H^4TiO^4 (analog der Kieselsäure und Zinnsäure, da Ti gleich Si und Sn vierwerthig ist); man erhält sie durch Fällung einer Auflösung von Titansäure in einer Säure mit Ammoniak; sie ist gallertartig, leicht in Säuren löslich, zersetzt sich aber schon beim Trocknen unter Abscheidung von Wasser, wobei H^2TiO^3 entsteht. Alle

titansauren Salze, auch die der Alkalien, sind in Wasser unlöslich. Dagegen verbindet sie sich auch mit Säuren, welche Verbindungen in Wasser, nicht aber in einem Ueberschuss der Säuren auflöslich sind.

Es giebt auch noch ein oder mehrere niedere Oxyde des Titans, die aber wenig bekannt sind. Metalle, wie Zink, Zinn, Kupfer, reduciren die Auflösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure, welche dadurch violett oder roth wird. Es entsteht hierbei wahrscheinlich ein Sesquioxyd, $Ti^2 O^3$, welches aber an der Luft sich rasch zu Titansäure oxydirt.

Titanchlorid, $TiCl^4$, durch Glühen von Titansäure und Kohle in Chlor, ist eine stark rauchende Flüssigkeit, dem Chlorkiesel und Zinnchlorid sehr ähnlich; zersetzt sich mit Wasser, indem eine Auflösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure entsteht.

Wasserstoff entzieht ihm in der Glühhitze einen Theil Chlor, und bildet ein festes violettes Trichlorür, $TiCl^3$, welches dem Sesquioxyd entspricht.

Stickstofftitan bildet sich direkt, oder durch Glühen von Titansäure in Ammoniak. In Eisenhohöfen findet man öfters kupferrothe Würfel, welche eine Verbindung von Stickstofftitan und Cyantitan sind.

Gregor entdeckte das Titan 1790 im Titaneisen, Klaproth 1795 im Rutil.

Tantal, Ta. Niob, Nb.

Der Tantalit und der Columbit, zwei schwarze seltene Mineralien, enthalten zwei sehr ähnliche Säureanhydride, Tantalsäure und Niobsäure, welche in Wasser und Säuren unlösliche weisse Pulver sind, und in ihren Eigenschaften mit der Titansäure und Zinnsäure Aehnlichkeit haben. Sie wurden 1801 von Hatchett und von Ekeberg entdeckt, und für identisch gehalten, bis H. Rose 1844 ihren Unterschied nachwies, und Marignac sie in neuester Zeit genauer trennen lehrte. Beide Metalle sind fünfwerthig, jene beiden Oxyde = $Ta^2 O^5$ und $Nb^2 O^5$.

Zinn.

At. = Sn = 118.

Das Zinn wird aus Zinnstein, dem in Granit vorkommenden natürlichen Zinnsäureanhydrid, durch Schmelzen mit Kohle und Schlacken in Schacht- oder Flammenöfen gewonnen. Die den Zinnstein begleitenden Erze, welche Eisen, Kupfer, Blei, Arsen, Wismuth enthalten, sind die Ursache, dass das Zinn kleine Mengen dieser Metalle enthält. Reiner Zinnstein, wie er an manchen Orten sich findet, liefert reines Zinn (bestes englisches Zinn, Banca- und Malacca-Zinn).

Das Zinn krystallisirt im viergliedrigen System (ist iso-

morph mit Bor), hat eine weisse Farbe, knirscht (schreit) beim Biegen, ist härter als Blei, sehr dehnbar (fein ausgewalzt = Stanniol), und hat ein V. G. = 7,3. Es gehört zu den leichtflüssigen Metallen, denn es schmilzt bei 230°. An der Luft geschmolzen, überzieht es sich mit einer Schicht von Zinnsäureanhydrid (Zinnasche), und in starker Hitze erfolgt diese Oxydation selbst unter Feuererscheinung. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure zu Zinnchlorür, in der Wärme auch in Schwefelsäure auf. Von Salpetersäure wird es lebhaft oxydirt, allein die entstandene Zinnsäure ist in der Salpetersäure unauflöslich und schlägt sich als weisses Pulver nieder. Zinn, Antimon und Arsen verhalten sich in dieser Hinsicht gegen Salpetersäure ähnlich. Aber bei längerem Zutritt von Luft lösen auch schwächere Säuren, saure Salze, selbst Alkalien etwas Zinn auf.

Chlorzinn.

Zinnchlorür, $SnCl^2$, wird durch Auflösen des Metalls in Chlorwasserstoffsäure bereitet. Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, $SnCl^2 + 2\,aq$, und es kommt so als Zinnsalz in den Handel, insofern es in der Kattundruckerei und Färberei als Beizmittel benutzt wird. Es ist in Wasser leicht löslich, zieht aber, in fester wie aufgelöster Form, Sauerstoff an, und giebt dann eine trübe Lösung. Es hat eine stark reducirende Wirkung auf viele Verbindungen, fällt z. B. aus Quecksilbersalzen metallisches Quecksilber, wobei es sich in Zinnchlorid verwandelt.

Zinnchlorid, $SnCl^4$, entsteht beim Erhitzen von Zinn in Chlor oder durch Destillation von Zinn mit Quecksilberchlorid.



$$2\,HgCl^2 + Sn = SnCl^4\ ,\ 2\,Hg.$$

Eine sehr ätzende, rauchende, flüchtige Flüssigkeit, V. G. 2,28, bei 120° siedend, deren Gas-V. G. = 130 ist. Zieht sie allmälig Wasser an, so verwandelt sie sich in Krystalle, $SnCl^4 + 5\,H^2O$ oder $= SnO^2 + 4\,HCl + 3\,aq$; mischt man Zinnchlorid mit Wasser, so entsteht dieselbe Verbindung unter Erhitzung. Für praktische Zwecke (in der Färberei) bereitet man eine Auflösung von Zinnchlorid durch Einleiten von Chlor in die Auflösung des Chlorürs. Jene

Krystalle und überhaupt die Auflösungen von Zinnchlorid geben bei der Destillation Wasser, Chlorwasserstoffsäure und eine gewisse Menge Zinnchlorid, und hinterlassen Zinnsäureanhydrid.

Oxyde und Hydroxyde des Zinns.

Zinn ist gleich Kohlenstoff, Kiesel, Titan, Zirkonium, ein vierwerthiges Element, und das Zinnchlorid $SnCl^4$ entspricht dem Chlorkiesel $SiCl^4$. Die Verbindungen, welche das Zinnfluorid, $SnFl^4$, mit anderen Fluorüren bildet, haben gleiche Krystallform (sind isomorph) mit denen, welche Fluorkiesel oder Fluortitan oder Fluorzirkonium bilden.

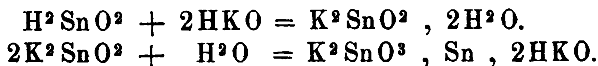
In Folge seiner Vierwerthigkeit verbindet sich das Zinnatom mit zwei Atomen des zweiwerthigen Sauerstoffs, und bildet das dem Anhydrid der Kieselsäure (SiO^2) entsprechende Anhydrid der Zinnsäure = SnO^2.

Allein es giebt beim Zinn noch ein niederes Oxyd, Zinnoxydul = SnO, in welchem gleichwie im Chlorür nur zwei V. E. des Metalls gebunden sind, und welches in Folge dessen ein grosses Bestreben hat, Sauerstoff aufzunehmen, und sich in SnO^2 zu verwandeln.

Zinnoxydul.

Fällt man eine Auflösung von Zinnchlorür mit Kalilauge, so entsteht ein weisser Niederschlag von Zinnhydroxydul, H^2SnO^2, welcher, bei Ausschluss der Luft erhitzt, in Wasser und Zinnoxydul, SnO, zerfällt. Letzteres ist schwarz und verbrennt an der Luft leicht zu Zinnsäure.

Zinnhydroxydul löst sich leicht in Säuren auf, ist also eine Basis, allein seine Salze sind sehr unbeständig. Es löst sich aber andererseits auch in Kalium- oder Natriumhydroxyd auf, und ist insofern eine Säure, allein auch diese Salze zersetzen sich leicht, denn die Auflösung lässt beim Verdunsten im Vacuo schwarzes Zinnoxydul fallen, während Kaliumhydroxyd frei wird, und beim Kochen scheidet sich Zinn ab, während zinnsaures Kali und freies Kali aufgelöst bleiben.



$$H^2SnO^2 + 2HKO = K^2SnO^2 , 2H^2O.$$
$$2K^2SnO^2 + H^2O = K^2SnO^3 , Sn , 2HKO.$$

Zinnsäure.

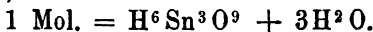
Anhydrid = SnO^2 = 150.

Die Zinnsäure erscheint in zwei Modifikationen, die durch ihr Verhalten zu den Reagentien und durch ihre Salze sich wesentlich unterscheiden.

Zinnsäure erhält man durch Fällung einer Auflösung von Zinnchlorid mit Ammoniak. Sie bildet eine gelblich weisse gelatinöse Masse, welche zu amorphen durchscheinenden Stücken eintrocknet. Im lufttrocknen Zustande ist sie H^4SnO^4, allein beim Trocknen im Vacuo oder über 100° tritt ein Mol. Wasser aus, und sie ist dann H^2SnO^3, scheint dann aber, wenigstens theilweise, Metazinnsäure zu sein. Im ursprünglichen Zustande ist sie in Ammoniak, gleichwie in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, nach dem Trocknen ist sie es in jenem nicht mehr, in dieser nur zum Theil.

Zinnsäure ist in Salpetersäure auflöslich (Metazinnsäure nicht). Ihre Auflösung (in Chlorwasserstoffsäure) wird durch Schwefelsäure nicht gefällt; nach Zusatz von Weinsäure giebt sie mit Ammoniak keinen Niederschlag.

Metazinnsäure (Trimetazinnsäure) scheidet sich bei der Oxydation des Zinns durch Salpetersäure ab. Sie bildet ein weisses Pulver, und ist zwar der Zinnsäure gleich zusammengesetzt, jedoch polymer mit derselben, insofern sie = 3 Mol. Zinnsäure $H^{12}Sn^3O^{12}$ ist, wahrscheinlich aber = 3 Mol. minus 3 Mol. Wasser, welche letztere als solche vorhanden sind, also



$$1 \text{ Mol.} = H^6Sn^3O^9 + 3H^2O.$$

Im Vacuo verliert sie dieses Wasser und ist dann $H^6Sn^3O^9$, gleichsam $3H^2SnO^3$, und wahrscheinlich identisch mit der getrockneten Zinnsäure.

Die Metazinnsäure ist weder in Ammoniak noch in Salpetersäure auflöslich; in Chlorwasserstoffsäure löst sie sich erst nach dem Kochen auf Zusatz von Wasser auf; eine solche Auflösung wird von Schwefelsäure gefällt, so wie auch nach Zusatz von Weinsäure durch Ammoniak.

Beide Zinnsäuren lösen sich in Kali- oder Natronlauge (Auflösung von Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd in Wasser) auf.

In der Auflösung von Zinnsäure in Chlorwasserstoffsäure verwandelt sich die Säure mit der Zeit, schneller durch Kochen, in Metazinnsäure. Selbst eine Auflösung von Zinnsäure in Kalilauge enthält nach längerer Zeit Metazinnsäure.

Dagegen verwandelt sich Metazinnsäure durch Schmelzen mit Alkalien in Zinnsäure.

Die Salze beider Modifikationen sind noch wenig untersucht.

Zinnsaures Kali und zinnsaures Natron krystallisiren. Sie werden oft durch Schmelzen von Zinnsäureanhydrid oder von Zinnstein oder von Zinn mit salpetersaurem Kali oder Natron dargestellt. Beide sind



entweder	oder
$H^2K^2SnO^4 + 2aq$	$K^2SnO^3 + 3aq$
$H^2Na^2SnO^4 + 2aq$	$Na^2SnO^3 + 3aq$

Im ersten Fall gehören sie der normalen Säure H^4SnO^4 an, welche in ihnen dihydrisch erscheint. Im anderen Fall wäre ihre Säure $= H^2SnO^3$, d. h. $H^4SnO^4 - H^2O$.

Beide, namentlich das Natronsalz (Präparirsalz) dienen in der Färberei als Beizen. Sie sind in Wasser leicht löslich, reagiren alkalisch, geben beim Erhitzen Wasser und zerfallen durch Glühen in freies Alkali und Metazinnsäure.

Metazinnsaures Kali ist ein amorphes Salz, welches in freiem Kali, gleichwie in Alkohol unauflöslich ist.

Es ist



entweder	oder
$H^5KSn^3O^9$	$H^3KSn^3O^8 + aq$

Im ersten Fall entspricht es der Trimetazinnsäure $H^6Sn^3O^9$, im anderen der Säure $H^4Sn^3O^8$, welche = 1 Mol. Metazinnsäure minus 1 Mol. H^2O ist.

Die metazinnsauren Salze sind nicht beständig; das Natronsalz zerfällt schon in wässeriger Lösung beim Erhitzen in Metazinnsäure und freies Natron.

Beide Zinnsäuren liefern durch Glühen das Anhydrid, SnO^2, ein weisses Pulver, welches in Säuren ganz unlöslich ist, auch durch Erhitzen des Zinns (als Zinnasche) entsteht, und krystallisirt als Zinnstein vorkommt.

Zinnasche wird als Polirmittel und als Zusatz zu Email benutzt.

Schwefelzinn.

Zinnsulfuret, SnS, erhält man durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile, oder durch Fällung von Zinnchlorür mit Schwefelwasserstoff. Es ist braun oder schwarz.

Zinnsulfid, SnS^2, entsteht durch Fällung von Zinnchloridauflösung oder von zinnsauren (oder metazinnsauren) Alkalien (mit Zusatz von Chlorwasserstoffsäure) durch Schwefelwasserstoff als braungelber amorpher Niederschlag, der in concentrirter Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöslich ist, beim Erhitzen zu SnS wird und in Alkalien und Schwefelalkalien sich unter Bildung von Schwefelsalzen auflöst. Erhitzt man Zinnamalgam mit Schwefel und Chlorammonium, oder zersetzt man Zinnchloriddämpfe durch Schwefelwasserstoff in der Hitze, so erhält man krystallisirtes Zinnsulfid, wegen seiner goldgelben Farbe Musivgold genannt. In diesem Zustande wird es von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen. Es dient zum Bronciren von Gips etc.

Das metallische Zinn wird für sich zu Röhren, Kesseln etc. angewandt, oft aber mit Blei legirt. (Seine Legirungen siehe weiterhin.) Ferner dient es zum Verzinnen von Kupfer und Eisen.

Gruppe des Chroms.

Chrom.

At. = Cr = 52.

Durch Erhitzen von Chromchlorid mit Natrium oder mit gekörntem Zink erhält man es als graues krystallinisches Pulver. Es ist sehr hart und spröde, hat ein V. G. = 6,8, und schmilzt kaum bei einer Temperatur, bei welcher Platin schmilzt und verdampft. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit blauer Farbe, nicht aber in Salpetersäure auf und verbrennt an der Luft zu Chromoxyd.

Chlorchrom.

Chromchlorür, $CrCl^2$, entsteht beim Erhitzen des

violetten Chromchlorids in Wasserstoff als eine weisse zerfliessliche Masse, welche sich in Wasser mit blauer Farbe auflöst. An der Luft verwandelt es sich sehr schnell in grünes Oxychlorid.

Chromchlorid (Trichlorid), $CrCl^3$, erhält man durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd und Kohle in Chlor. Es bildet violette Krystallblättchen, ist wenig flüchtig, und löst sich nicht in Wasser auf; erst durch Zusatz von ein wenig Chrom- oder Zinnchlorür geschieht dies; die Auflösung ist grün. Eine solche Auflösung erhält man auch durch Auflösen von Chromhydroxyd in Chlorwasserstoffsäure oder durch Kochen von Chromsäure mit letzterer.

Chromsuperchlorid, $CrCl^6$, scheint zu existiren, ist aber noch nicht rein dargestellt.

Durch Destillation von chromsaurem Kali mit Fluorcalcium und rauchender Schwefelsäure und vorsichtiges Abkühlen erhält man eine gelbrothe sehr flüchtige Flüssigkeit, welche rothe Dämpfe und an feuchter Luft starke Nebel bildet, und in Wasser Chromsäure und Fluorwasserstoffsäure erzeugt. Es scheint das entsprechende Superfluorid, $CrFl^6$, zu sein.

Oxyde und Hydroxyde des Chroms.

Es giebt mindestens vier Verbindungen von Chrom und Sauerstoff; Chromoxydul, Chromoxyd, Chromsäure und Ueberchromsäure, in welchen die Sauerstoffmengen = 2 : 3 : 6 : 7 sind. Die erste und die letzte Verbindung sind als Anhydride unbekannt.

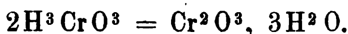
Chromoxydul.

Die blaue Auflösung des weissen Chromchlorürs $CrCl^2$ giebt mit Alkalien bei Luftausschluss einen braunen Niederschlag, wobei jedoch Wasserstoff frei wird. Es scheint demnach, als lasse sich das entsprechende Hydroxydul, H^2CrO^2, dessen Anhydrid CrO sein würde, nicht erhalten; die braune Fällung entspricht einer Verbindung von Chromoxydul und Chromoxyd. Auch die Chromoxydulsalze, deren Farbe weiss, blau oder roth ist, sind kaum bekannt, da sie sich sehr rasch in Chromoxydsalze verwandeln.

Chromoxyd.

Die Auflösung von Chromchlorid oder von einem Chromoxydsalz giebt mit Kali oder Ammoniak einen graugrünen Niederschlag von Chromhydroxyd, H^3CrO^3, welches eine Basis ist, sich in Säuren mit grüner Farbe auflöst, aber gegen Basen sich auch wie eine Säure verhält, sich z. B. auch in Kali mit grüner Farbe auflöst, aus welcher Auflösung es indess durch Erhitzen abgeschieden wird.

Durch Glühen zersetzt sich das Chromhydroxyd, zuweilen unter einer Feuererscheinung, in Wasser und Chromoxyd Cr^2O^3.



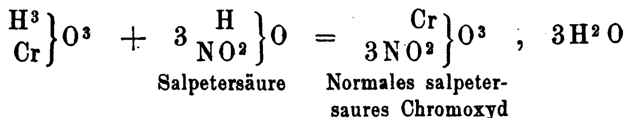
$$2H^3CrO^3 = Cr^2O^3, 3H^2O.$$

Letzteres ist ein schön grünes, in Säuren und Alkalien unauflösliches Pulver. Durch Glühen von dichromsaurem Kali mit Chlornatrium erhält man es krystallinisch, dunkelgrün, und bei Zersetzung jenes Salzes durch Weissglühhitze oder beim Durchleiten der Dämpfe von Chlorchromsäure durch glühende Röhren in Form schwarzer sehr harter Krystalle, welche die Form derer von Eisenoxyd (Eisenglanz) und von Thonerde (Korund) haben.

Das Chromoxyd dient in der Porzellanmalerei und zum Glasfärben als sehr beständiger grüner Farbstoff.

Das Hydroxyd H^3CrO^3 ist eine trihydrische Basis, $\left.\begin{matrix}H^3\\Cr\end{matrix}\right\}O^3$, entsprechend 3 Mol. Wasser.*) Seine Salze sind grün, existiren aber auch in einer blauen oder violetten Modifikation. Nur in der letzteren sind sie krystallisirbar. Durch Schmelzen mit Salpeter verwandeln sie sich in gelbe chromsaure Salze.

Als trihydrische Basis wirkt 1 Mol. Chromoxyd auf 3 Mol. einer monohydrischen Säure, wenn ein normales Salz entstehen soll.

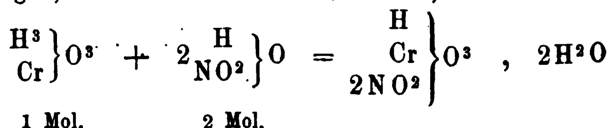


$$\left.\begin{matrix}H^3\\Cr\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left.\begin{matrix}H\\NO^2\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Cr\\3NO^2\end{matrix}\right\}O^3, 3H^2O$$

Salpetersäure — Normales salpetersaures Chromoxyd

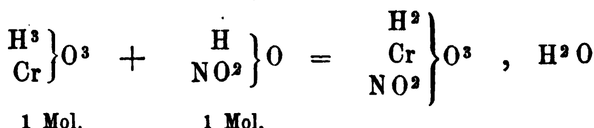
*) Vgl. Eisenhydroxyd.

Ist die Menge der Basis grösser, oder die der Säure geringer, so entstehen basische Salze, z. B.



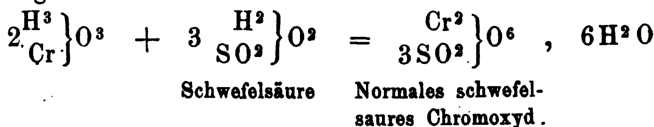
1 Mol. 2 Mol.

oder



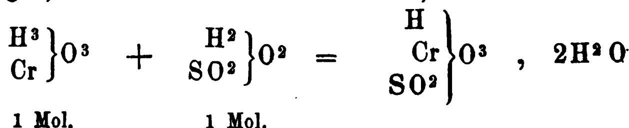
1 Mol. 1 Mol.

Bildet das Chromoxyd dagegen mit einer dihydrischen Säure ein normales Salz, so geht dies aus der Wechselwirkung von 2 Mol. Basis und 3 Mol. Säure hervor.



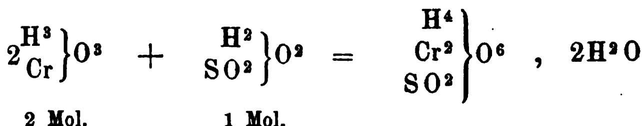
Schwefelsäure Normales schwefelsaures Chromoxyd.

Ist die Menge der Basis grösser, oder die der Säure geringer, so entstehen basische Salze, z. B.



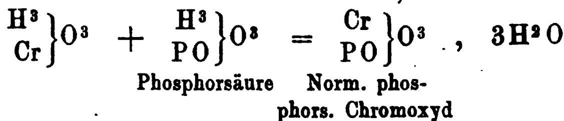
1 Mol. 1 Mol.

oder



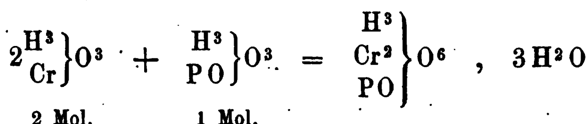
2 Mol. 1 Mol.

Bildet das Chromoxyd endlich, als trihydrische Basis, mit einer trihydrischen Säure ein normales Salz, so wirkt 1 Mol. von ihm auf 1 Mol. Säure, z. B.



Phosphorsäure Norm. phosphors. Chromoxyd

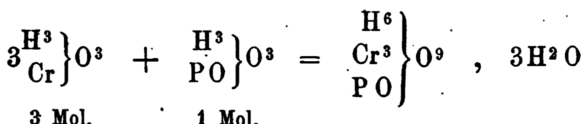
Ist die Menge der Basis grösser, oder die der Säure geringer, so entstehen basische Salze, z. B.



$$2\left.\begin{matrix}H^3\\Cr\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H^3\\PO\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}H^3\\Cr^2\\PO\end{matrix}\right\}O^6, \quad 3H^2O$$

2 Mol. 1 Mol.

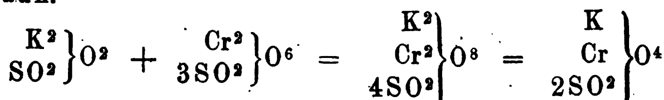
oder



$$3\left.\begin{matrix}H^3\\Cr\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H^3\\PO\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}H^6\\Cr^3\\PO\end{matrix}\right\}O^9, \quad 3H^2O$$

3 Mol. 1 Mol.

Versetzt man eine Auflösung von dichromsaurem Kali mit Schwefelsäure und leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch, so entsteht schwefelsaures Chromoxyd-Kali oder Chromalaun.



$$\left.\begin{matrix}K^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Cr^2\\3SO^2\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}K^2\\Cr^2\\4SO^2\end{matrix}\right\}O^8 = \left.\begin{matrix}K\\Cr\\2SO^2\end{matrix}\right\}O^4$$

Dieses Salz krystallisirt mit 24 Mol. Wasser in dunkelvioletten regulären Oktaedern, welche Form auch der gewöhnliche Alaun besitzt, dessen Zusammensetzung ganz die gleiche ist, nur mit dem Unterschiede, dass er Aluminium an Stelle des Chroms enthält. Aus seiner violetten Auflösung wird das Salz durch Alkohol unverändert gefällt. Kocht man jedoch die Auflösung des Chromalauns, so wird sie grün, weil sich ein basisch schwefelsaures Chromoxyd bildet, welches sich durch Alkohol mit grüner Farbe fällen lässt. Ganz ähnlich verhält sich Eisenalaun.

Unter den Mineralien kommen mehrere vor, welche als Salze eines Chromoxyds erscheinen, das hier als Säure fungirt. Dieses Hydroxyd ist = 2 Mol. = $H^6Cr^2O^6$ minus 2 Mol. Wasser, also $H^2Cr^2O^4$.

Am häufigsten ist die Eisenverbindung, $FeCr^2O^4$, das Chromeisenerz, welches zur Fabrikation von chromsaurem Kali dient.

Chromsäure.

Vermischt man eine heisse gesättigte Auflösung von dichromsaurem Kali mit mässig verdünnter Schwefelsäure, so setzen sich beim Erkalten schön rothgefärbte Krystalle ab, welche das Anhydrid der Chromsäure, CrO^3, sind. Dieser

Körper ist in Wasser leicht löslich, von dem er grosse Mengen intensiv gelb färbt, zersetzt sich in der Hitze in Chromoxyd und Sauerstoff,



$$2CrO^3 = Cr^2O^3\ ,\ O^3,$$

und wirkt kräftig oxydirend auf sehr viele Körper. Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, entwickelt er Chlor und bildet eine grüne Auflösung von Chromchlorid. Schwefelwasserstoff, gleichwie schweflige Säure reduciren ihn zu Chromoxyd.

Die eigentliche Chromsäure, d. h. die Verbindung H^2CrO^4, ist, wenigstens im festen Zustande, nicht bekannt. In den chromsauren Salzen ist ihr Wasserstoff durch Metall ersetzt. Sie ist eine dihydrische Säure, gleich der Schwefelsäure, und die chromsauren Salze sind isomorph mit den entsprechenden schwefelsauren (chromsaures Kali hat dieselbe Krystallform wie schwefelsaures Kali). Sie sind gelb gefärbt, grösstentheils aber unlöslich in Wasser.

Chromsaures Kali ist der Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Chromverbindungen. Man stellt dieses Salz im Grossen aus Chromeisenerz durch Glühen mit Potasche (kohlensaurem Kali) und Kalk in einem Flammofen, und Auslaugen mit Wasser dar. Seine intensiv gelbe Lösung giebt mit Erd- und Metallsalzen meist gelbe Niederschläge, von welchen das chromsaure Blei (Chromgelb) in grösster Menge dargestellt wird.

Chromsaures Kali ist K^2CrO^4;
chromsaures Blei ist $PbCrO^4$.

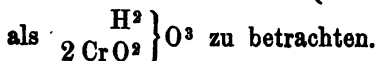
Chromsäure selbst, also H^2CrO^4, ist als



$$\left.\begin{matrix}H^2\\CrO^2\end{matrix}\right\}O^2,\ \text{entsprechend 2 Mol. Wasser},$$

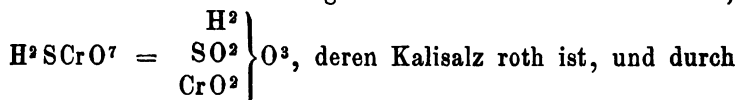
zu betrachten, die Atomgruppe CrO^2 gleich der SO^2 in der Schwefelsäure, als zweiwerthig.

Dichromsäure. Die gelbe Auflösung des chromsauren Kalis wird durch jede Säure, auch durch Chromsäure, roth, und giebt ein Salz in etwas schwerlöslichen schön rothen Krystallen, dichromsaures Kali, $K^2Cr^2O^7$, entsprechend der Säure $H^2Cr^2O^7$, welche aus 2 Mol. Chromsäure durch Austreten von 1 Mol. Wasser entsteht. Sie entspricht vollkommen der Dischwefelsäure (rauchenden Schwefelsäure), und ist



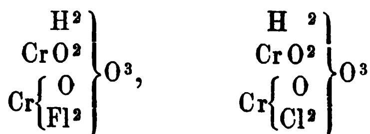
als $\left.\begin{matrix}H^2\\2\,CrO^2\end{matrix}\right\}O^3$ zu betrachten.

Durch Behandeln des Chromsäureanhydrids mit Schwefelsäure erhält man die gelbe Dichromschwefelsäure,



$$H^2SCrO^7 = \left.\begin{matrix} H^2 \\ SO^2 \\ CrO^2 \end{matrix}\right\} O^3,$$ deren Kalisalz roth ist, und durch Wasser zersetzt wird.

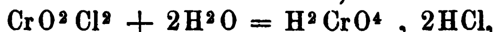
In der Dichromsäure sind 2 Mol. CrO^2 enthalten; in dem einen lässt sich die Hälfte des Sauerstoffs durch Fluor oder Chlor ersetzen, wodurch eine Fluordichromsäure und eine Chlordichromsäure entstehen.



$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ CrO^2 \\ Cr\begin{cases} O \\ Fl^2 \end{cases} \end{matrix}\right\} O^3, \qquad \left.\begin{matrix} H^2 \\ CrO^2 \\ Cr\begin{cases} O \\ Cl^2 \end{cases} \end{matrix}\right\} O^3$$

deren Kalisalze aus dichromsaurem Kali und Fluor- oder Chlorwasserstoffsäure sich bilden.

Durch Destillation von chromsaurem Kali und Chlornatrium mit Dischwefelsäure erhält man Chlorchromsäureanhydrid, $Cr\begin{cases} O^2 \\ Cl^2 \end{cases}$, d. h. Chromsäureanhydrid, in welchem 1 At. Sauerstoff durch 2 At. Chlor vertreten wird, eine rauchende blutrothe Flüssigkeit, vom V. G. 1,7, bei 118° siedend, deren rother Dampf ein V. G. = 77,5 (5,363 gegen Luft) hat. Mit Wasser zersetzt sie sich unter Erhitzung, entweder zu Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure,



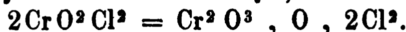
$$CrO^2Cl^2 + 2H^2O = H^2CrO^4 \text{ , } 2HCl,$$

oder, was wahrscheinlicher, zu Chlordichromsäure und Chlorwasserstoffsäure,



$$2CrO^2Cl^2 + 2H^2O = H^2Cr^2O^6Cl^2 \text{ , } 2HCl.$$

Sie wirkt höchst energisch, unter Licht- und Wärmeentwicklung oder Detonation, auf Schwefel, Phosphor, Alkohol etc. Leitet man ihre Dämpfe durch eine glühende Röhre, so zerfällt sie in krystallisirtes Chromoxyd, Sauerstoff und Chlor.



$$2CrO^2Cl^2 = Cr^2O^3 \text{ , } O \text{ , } 2Cl^2.$$

Man kennt einen schwarzen Körper, welcher magnetisch ist, und vielleicht ein Oxydoxydul Cr^3O^4, so wie eine braune oder schwarze Verbindung, welche vielleicht ein Bioxyd CrO^2, oder chromsaures Chromoxyd ist.

Ueberchromsäure.

Verdünnte Chromsäureauflösung wird durch Wasserstoffsuperoxyd schön blau gefärbt (S. 49); es entsteht eine Ueberchromsäure, welche sich in Aether mit gleicher Farbe auflöst. Allein sie zersetzt sich sehr bald, indem Chromsäure, selbst Chromoxyd entstehen, und Sauerstoff entweicht. Sie scheint, analog der Ueberchlor- und Uebermangansäure, $HCrO^4$ zu sein.

Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin im Rothbleierz (chromsaurem Blei) entdeckt. Seine Präparate werden aus Chromeisenerz (S. 141) dargestellt.

Im Trichlorid, im Oxyd und dessen Verbindungen ist das Chromatom dreiwerthig. In ihnen zeigt es die grösste Analogie mit gewissen Verbindungen des Eisens und Aluminiums, und andererseits steht es den sechswerthigen Metallen Vanadin, Molybdän und Wolfram nahe. Die Frage über seine Werthigkeit wird später, beim Eisen, weiter besprochen werden.

Vanadin.

At. = V = 137 (?).

Ein bis jetzt seltenes Metall, im Vanadinbleierz etc. vorkommend. Durch Kalium aus seinen Oxyden reducirt, bildet es ein schwarzgraues Pulver; aus Vanadinchlorid und Ammoniak erhält man es in weissen, spröden Blättchen. Es löst sich in Salpetersäure mit blauer Farbe auf.

Chlorvanadin. Durch Erhitzen von Vanadin in Chlor bildet sich Vanadinhexachlorid, VCl^6, eine gelbe flüchtige Flüssigkeit, an der Luft gelbe Nebel verbreitend. Durch Wasserstoff erhält man aus ihm niedere Chlorverbindungen.

Vanadinsäure. Durch Erhitzen von vanadinsaurem Ammoniak bleibt Vanadinsäure (-Anhydrid) als gelbes, rothes oder braunes Pulver zurück, welches schmelzbar ist, und krystallinisch erstarrt. Sie lösst sich wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure mit gelber Farbe. Ihre Salze sind weiss, gelb oder roth, und grossentheils in Wasser auflösslich.

Durch Erhitzen von Vanadinsäure mit Chlorwasserstoffsäure entsteht unter Entwicklung von Chlor eine grüne oder blaue Auflösung von Vanadinoxyd. Die Reduktion erfolgt auch durch Zink und Schwefelsäure, oder durch Schwefelwasserstoff oder durch organische Verbindungen.

Beim Erhitzen von Vanadinsäure in Wasserstoff entsteht schwarzes Vanadinoxydul, welches sich in Säuren mit blauer Farbe auflöst.

Nach neueren Untersuchungen verhält sich der Sauerstoff im Oxydul, Oxyd und der Säure = 1 : 1½ : 3, gleichwie bei den Oxyden des Chroms, mit welchem (und mit dem Molybdän) das Vanadin viel Aehnlichkeit hat.

Es wurde 1830 von Sefström in gewissem schwedischen Eisen entdeckt, obwohl schon 1801 Del Rio in einem Bleierz von Zimapan in Mexiko ein neues Metall (Erythronium) gefunden zu haben glaubte, dasselbe dann aber für Chrom erklärte; Wöhler bewies, dass jenes Erz Vanadinbleierz (vanadinsaures Blei) sei. Vanadin hat sich in kleinen Mengen in einigen Eisen- und Kupfererzen, in Sodalaugen u. s. w. gefunden.

Molybdän.

At. = Mo = 92.

Ziemlich sparsam verbreitet, insbesondere als molybdänsaures Blei (Gelbbleierz) und als Schwefelmolybdän (Molybdänglanz).

Durch Glühen von Molybdänsäure in Wasserstoff als graues Pulver, durch Erhitzen von Chlormolybdän in Wasserstoff als weisse, etwas geschmeidige Blättchen. Hat ein V. G. = 8,6 und ist kaum schmelzbar.

Es bildet drei Oxyde, in denen sich der Sauerstoff = 3 : 4 : 6 verhält.

Molybdänsäure (-Anhydrid), MoO^3, die höchste Oxydationsstufe, stellt man auf verschiedene Art, z. B. durch Rösten von Molybdänglanz, oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak an der Luft dar. Sie ist ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen schmilzt, beim Erkalten krystallisirt, und beim Glühen sich verflüchtigt. In Wasser löst sie sich wenig, wohl aber in Säuren und Alkalien auf. Ihre Erd- und Metallsalze sind in Wasser unlöslich. Am leichtesten krystallisirt ein molybdänsaures Ammoniak, $Am^6Mo^7O^{24}$, dessen Lösung mit Salpetersäure einen gelben Niederschlag giebt, sobald die kleinste Menge Phosphorsäure hinzugefügt wird.

Molybdänbioxyd, MoO^2, entsteht durch Kochen von Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure und metallischem Molybdän, oder durch Zersetzung von Molybdäntetrachlorid, $MoCl^4$, durch Wasser. Aus der dunkelbraunen Flüssigkeit schlägt Ammoniak das Oxyd mit brauner Farbe nieder.

Molybdänsesquioxyd, Mo^2O^3, erhält man beim Kochen der Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure und Zink (Kupfer), oder durch Zersetzung des Trichlorids, $MoCl^3$, mit Wasser. Es ist eine Basis, die aus der gleichfalls braunen Auflösung von Alkalien als H^3MoO^3 braun gefällt wird, und beim Erhitzen das schwarze Anhydrid Mo^2O^3 hinterlässt.

Die Auflösungen beider Oxyde entfärben sich an der Luft durch Bildung von Molybdänsäure.

Die Auflösung der Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure wird durch Molybdän oder Zink blau, bevor sie in Folge der Bildung eines jener beiden Oxyde sich braun färbt. Der blaue Körper, welcher auch aus molybdänsaurem Ammoniak und einer Auflösung des Bioxyds sich abscheidet, ist molybdänsaures Molybdänoxyd, Mo^2O^5.

Chlormolybdän. Durch Erhitzen von Molybdän in Chlor entstehen dunkelrothe Dämpfe, die sich zu schwarzem krystallisirtem Tetrachlorid,

$MoCl^4$, verdichten. Bei überschüssigem Metall, oder durch Einwirkung von Wasserstoff, entsteht das dunkelrothe, minder flüchtige Trichlorid, $MoCl^3$. Erhitzt man Molybdänbioxyd in Chlor, so sublimirt sich ein weisses krystallinisches Oxychlorid, $Mo\begin{cases} Cl^2 \\ O^2 \end{cases}$. Ebenso giebt es eine violette Verbindung, $Mo^2\begin{cases} Cl^6 \\ O^3 \end{cases}$.

Schwefelmolybdän. Der Molybdänglanz, welcher dem Graphit gleicht, ist MoS^2. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Auflösungen von Molybdänsäure braunes MoS^3, welches in Schwefelkalium auflöslich ist, und eine Reihe von Schwefelsalzen, die Sulfomolybdate, bildet.

Beim Erhitzen der Molybdänchloride in Ammoniak entstehen Molybdännitretamide, d. h. Verbindungen, welche Stickstoff und Wasserstoff enthalten, in höherer Temperatur den letzteren abgeben, und schliesslich Molybdän hinterlassen.

Die Molybdänsäure wurde 1778 von Scheele entdeckt. Molybdän findet sich in Hüttenprodukten aus Kupferschiefer, namentlich in den Ofensauen der Roharbeit.

Wolfram.

At. = W = 184.

Kommt als Wolframerz (wolframsaures Eisen- und Manganoxydul), als Scheelit (wolframsaurer Kalk) etc. vor.

Das Metall lässt sich durch Glühen von Wolframsäure in Wasserstoff oder mittelst Kohle in der Weissglühhitze als graues, höchstens etwas gesintertes Pulver darstellen. Seine Schmelzbarkeit im reinen Zustande ist noch nicht erwiesen. Es ist hart und spröde, und hat das hohe V. G. von 17,5. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Wolframsäureanhydrid. Von Säuren wird es nicht angegriffen.

Man kennt zwei Oxyde des Wolframs, Wolframoxyd und Wolframsäure, in denen sich der Sauerstoff wie 2 : 3 verhält.

Wolframsäure, als Anhydrid WO^3, wird erhalten durch Schmelzen des Wolframerzes mit kohlensaurem Natron, Ausziehen des wolframsauren Natrons mit Wasser, Abdampfen mit Chlorammonium, und Glühen des abgeschiedenen wolframsauren Ammoniaks an der Luft. Blassgelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver, dessen V. G. = 6,3 ist. Es ist unschmelzbar und kaum flüchtig.

Dieses Anhydrid entsteht aus der eigentlichen Wolfram-

säure H^6WO^6, welche indessen kaum bekannt ist. Setzt man zu der Auflösung eines wolframsauren Salzes eine Säure, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher entweder eine Verbindung beider Säuren oder ein sehr saures wolframsaures Salz ist, und sich in vielem Wasser auflöst. Kocht man aber den Niederschlag mit der Flüssigkeit, so wird er gelb, und ist nun H^2WO^4, d. h. eine Wolframsäure, entstanden durch Austritt von 2 Mol. Wasser aus dem Mol. der normalen Säure. Unter Umständen soll sich auch H^4WO^5 bilden, bei deren Bildung 1 Mol. Wasser abgeschieden wurde. Die Salze dieser Säuren scheinen in mancher Hinsicht verschieden zu sein, stimmen jedoch darin überein, dass sie mit Säuren einen Niederschlag von Wolframsäure geben, und die Erd- und Metallsalze fällen.

Ganz eigenthümlich verhält sich aber eine polymere Modifikation, die Metawolframsäure, welche in Wasser löslich und stark sauer ist, fast nur lösliche, krystallisirende Salze giebt, aus dem Barytsalze durch Schwefelsäure erhalten wird, und deren Salze von Säuren nicht gefällt werden. Es ist noch unentschieden, ob diese Modifikation $H^2W^4O^{13}$ oder $H^4W^4O^{14}$ ist; sie würde als 4 Mol. H^6WO^6 minus 11 oder 10 Mol. Wasser oder als $4H^2WO^4$ minus 3 oder 2 Mol. Wasser zu betrachten sein. Wird ihre Auflösung gekocht, oder mit einer Basis gesättigt, so verwandelt sie sich in gewöhnliche Wolframsäure.

Die wolframsauren Salze der gewöhnlichen (unlöslichen) Säuremodifikationen sind äusserst zahlreich. Am einfachsten zusammengesetzt sind die der Säure H^2WO^4 entsprechenden, z. B. das Kalisalz K^2WO^4, der Scheelit $CaWO^4$ und die im Wolframerz enthaltenen $FeWO^4$ und $MnWO^4$. Unter den Natronsalzen krystallisirt am besten $H^7Na^5W^6O^{24} + 10aq.$, welches sein Krystallwasser bei 100° verliert, und in $Na^{10}W^{12}O^{41}$ übergeht. Dieses Salz entspricht 6 Mol. der Säure H^2WO^4. Analog ist das schwerlösliche Ammoniaksalz zusammengesetzt.

Metawolframsaures Natron bildet sich, wenn eine Auflösung von wolframsaurem Natron mit frisch gefällter Wolframsäure digerirt, oder mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wird so lange sich der entstehende Niederschlag noch wieder auflöst. Farblose, verwitternde oktaedrische Krystalle, Es ist

noch unentschieden, ob diese Salze Wasserstoff enthalten oder nicht; das Natronsalz würde im ersten Fall $H^2Na^2W^4O^{14}+8$ oder 9 aq., im letzten $Na^2W^4O^{13}+9$ oder 10 aq. sein.

Wolframoxyd, WO^2, entsteht bei mässigem Erhitzen von Wolframsäure in Wasserstoff als schwarzes, braunes oder kupferrothes glänzendes Pulver.

Wolframsaures Wolframoxyd, W^2O^5, bildet sich im Wasserstoff bei noch niedrigerer Temperatur, oder bei Behandlung von Wolframsäure mit Chlorwasserstoffsäure und Zink. Es ist intensiv blau, gleich der Molybdänverbindung, jedoch unlöslich.

Durch Glühen von saurem wolframsaurem Natron mit Wolframsäure in Wasserstoff bilden sich kleine goldgelbe in Säuren und Alkalien unauflösliche Würfel, bei der Elektrolyse des geschmolzenen Natronsalzes ähnliche blaue Krystalle, welche als Verbindungen von wolframsaurem Natron mit wolframsaurem Wolframoxyd betrachtet werden.

Chlorwolfram. Durch Erhitzen von Wolfram oder einem Gemenge aus Wolframsäure und Kohle in Chlor entstehen verschiedene Produkte. Insbesondere gegen das Ende bildet sich das Hexachlorid, WCl^6, ein fester grauröthlicher Körper, schmelzbar, und in rothen Dämpfen sich verflüchtigend. In Wasserstoff erhitzt, liefert es graues Pentachlorid, WCl^5. Aus überschüssigem Wolfram und Chlor erhält man rothes Tetrachlorid, WCl^4. Ausserdem kennt man zwei Oxychloride, nämlich $W\left\{\begin{matrix}Cl^2\\O^2\end{matrix}\right.$, gelbliche Blättchen, und $W\left\{\begin{matrix}Cl^4\\O\end{matrix}\right.$, eine rothe krystallinische Masse, flüchtiger als die übrigen Chlorverbindungen.

Schwefelwolfram. Durch starkes Erhitzen von Wolframsäure in Schwefeldämpfen oder Schwefelwasserstoff entsteht schwarzes WS^2. Schmilzt man Wolframsäure mit Schwefel und kohlensaurem Kali, so erhält man ein Salz in rothen Krystallen, K^2WS^4, Kaliumsulfowolframiat; Säuren fällen aus seiner Lösung braunes WS^3.

Gegen Stickstoff verhält sich Wolfram ähnlich wie Molybdän.

Die Wolframsäure wurde 1781 von Scheele in dem nach ihm benannten Scheelit entdeckt.

Wolframsaures Natron wird in der Färberei und beim Zeugdruck, so wie um Gewebe schwer verbrennlich zu machen angewendet. Die Säure selbst und das blaue wolframsaure Wolframoxyd kommen als Farben, die beiden Natronverbindungen als Broncen in den Handel. (S. ferner Stahl, Wolframstahl.)

Wolfram, Molybdän und Vanadin betrachtet man gewöhnlich als sechswerthige Elemente, insbesondere, weil sie Hexachloride RCl^6 bilden.

Gruppe des Platins.

Platin.

At. = Pt = 198.

Kommt in Form von Körnern, selten grösseren Stücken, begleitet von Gold und einigen harten Mineralien im Sand von Flussbetten in der Provinz Choco des Staates Neu-Granada in Südamerika, bei Nischne-Tagil am Ural und auf der Insel Borneo vor. Jene Körner, gediegen Platin (Platinerz) genannt, sind eine isomorphe Mischung von Platin und Eisen und enthalten zugleich kleine Mengen der dem Platin ähnlichen Metalle (Platinmetalle), des Iridiums, Palladiums, Rutheniums, Rhodiums und Osmiums.

Das Platinerz wird in Königswasser aufgelöst, wobei ein schwarzer Rückstand bleibt, der einen Theil jener Metalle enthält. Die saure Auflösung wird mit Chlorammonium (Salmiak) versetzt, wodurch ein gelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) entsteht, welcher ausgewaschen und geglüht graues poröses Platin (Platinschwamm) liefert. Dieses wird stark zusammengepresst, weissglühend gemacht und gehämmert, bis es ein zusammenhängendes geschmeidiges Blech bildet.

In neuerer Zeit hat man auch versucht, das Platinerz mit Bleiglanz (Schwefelblei) zusammenzuschmelzen, und die

entstehende Legirung von Platin und Blei in starker Hitze bei Luftzutritt vom Blei zu befreien, das Platin aber in einem eigenen mit einem Gasgebläse versehenen Ofen zu schmelzen.

Es ist weiss, mit einem Stich ins Graue, besitzt grosse Geschmeidigkeit und Zähigkeit, so dass es sich zu dünnen Blättchen und zu äusserst feinem Draht verarbeiten lässt. Sein V. G. ist = 21,5, also grösser als das der meisten Metalle. Sein Schmelzpunkt liegt so hoch, dass es in gewöhnlichen Zugöfen nicht schmilzt; nur in den stärksten Gebläseöfen, vor dem Sauerstoff- oder Knallgasgebläse oder in besonderen Tiegeln aus Kalk, in welche man eine durch Sauerstoff angefachte Gasflamme leitet, kommt es in Fluss, und man hat auf letztere Art selbst grössere Massen flüssig gemacht und in Formen gegossen. Vor dem Schmelzen wird es weich, und lässt sich in diesem Zustande durch Hämmern leicht vereinigen, d. h. es ist gleich dem Eisen schweissbar. Etwas über dem Schmelzpunkt verdampft es.

Behandelt man eine Auflösung von Platinchlorid mit reducirenden Körpern, z. B. Zink, feinzertheiltem Eisen oder mit organischen Körpern, so schlägt sich das Platin als ein schwarzes Pulver, Platinschwarz (Platinmohr) nieder.

Das Platin hat in jeder Form die Eigenschaft, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten; der graue Platinschwamm, besonders aber das Platinschwarz zeigen dieses Verhalten in hohem Grade. Die bei dieser Verdichtung frei werdende Wärme bewirkt die Verbindung vieler Gase, so z. B. von Sauerstoff und Wasserstoff (Knallgas), von Sauerstoff und Schwefligsäureanhydrid, von Sauerstoff und den Bestandtheilen des Ammoniaks oder Schwefelwasserstoffs. In manchen Fällen dieser Art wendet man Platindraht in Form einer Spirale an. Platinschwamm, an dem Docht einer Weingeistlampe befestigt, fährt nach dem Auslöschen der Flamme fort zu glühen und die Verbrennung des Alkohols zu unterhalten. Platinschwarz oxydirt die Dämpfe des gewöhnlichen und anderer Alkohole in der Luft unter Erglühen zu Essigsäure und anderen Säuren.

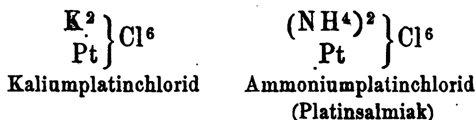
Das Platin wird zu den edlen Metallen gezählt, weil es sich an der Luft nicht oxydirt. Es ist in keiner Säure auflöslich; nur Gemische, welche Chlor entwickeln, z. B. Königs-

wasser, lösen es mit gelbrother Farbe (als Platinchlorid) auf. Dagegen wird es von den reinen Alkalien z. B. Kaliumhydroxyd, von salpetersauren Alkalien und Erden in der Glühhitze oxydirt, weshalb solche Körper in Platingefässen nicht geglüht werden dürfen. Mit Phosphor, Arsen, Bor, Silicium und vielen Metallen bildet es schmelzbare Verbindungen.

Chlorplatin.

Die chlorreichste Verbindung, Platinchlorid, ist ein Tetrachlorid, $PtCl^4$, das Platin ist mithin ein vierwerthiges Element, gleich den übrigen Platinmetallen. Allein im Platinchlorür, $PtCl^2$, und in anderen Verbindungen, finden sich nur zwei V. E. befriedigt, so dass diese Verbindungen ungesättigt erscheinen.

Platinchlorid, $PtCl^4$, ist in der gelbrothen Auflösung des Platins in Königswasser enthalten, und bildet beim Abdampfen zerfliessliche rothbraune Krystalle. Es ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich. Setzt man zu seiner Auflösung ein Kali- oder Ammoniaksalz, so entsteht ein gelber Niederschlag


$\left.\begin{matrix} K^2 \\ Pt \end{matrix}\right\} Cl^6$ Kaliumplatinchlorid

$\left.\begin{matrix} (NH^4)^2 \\ Pt \end{matrix}\right\} Cl^6$ Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak)

Diese Salze sind in sehr vielem Wasser löslich und krystallisiren in gelben oder röthlichen regulären Oktaedern. Das Kaliumsalz hinterlässt nach dem Glühen Chlorkalium und Platin, das Ammoniumsalz blos Platin (Platinschwamm). Platinchlorid ist hierdurch ein Reagens auf Kali und Ammoniak. Natriumplatinchlorid und andere ähnliche Salze sind in Wasser leicht auflöslich.

Platinchlorür, $PtCl^2$, entsteht durch Erhitzen von Platinchlorid als grüngraues in Wasser unlösliches Pulver. Beim Durchleiten von schwefliger Säure durch eine Auflösung des Chlorids bleibt es mit rother Farbe aufgelöst; auf Zusatz von Chlorkalium bildet sich ein lösliches Salz, Kaliumplatinchlorür, K^2PtCl^4, welches in dunkelrothen Krystallen anschiesst.

Platinoxyde.

Man kennt ein Platinoxyd, PtO^2, und ein Platinoxydul, PtO, braune oder schwarze Pulver, welche, wahrscheinlich als H^4PtO^4 und H^2PtO^2, die Rolle von Säuren gleichwie vonBasen spielen.

Schwefelplatin.

Auch hier giebt es PtS^2 und PtS, braunschwarz von Farbe, die mittelst Schwefelwasserstoff erhalten werden, da das Metall sich direkt mit Schwefel kaum verbindet. Sie lösen sich in Schwefelalkalien auf, bilden also Sulfosäuren.

Das Platin ist seit der Mitte des 18. Jahrhunderts in Europa bekannt, und wurde durch Watson, Scheffer und Marggraf als eigenthümliches Metall beschrieben. Es wird zur Anfertigung von Destillations- und Kühlapparaten in Schwefelsäurefabriken, und von chemischen Apparaten, wie Schalen, Tiegeln, Röhren verwendet; in Russland prägte man einige Zeit lang Münzen aus Platin.

Die Platinmetalle Palladium, Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium.

Das Platin wird, wie schon erwähnt, von kleinen Mengen aller dieser Metalle begleitet. Einzelne Körner aber sind reich an Iridium, andere bestehen grossentheils aus diesem, aus Ruthenium und Osmium. Palladium findet sich, mit Gold legirt, in Brasilien, und neben gediegenem Gold und Selenerzen als grosse Seltenheit bei Tilkerode am Harz.

Das Platin und seine fünf Begleiter bilden eine Gruppe, welche in zwei Abtheilungen zerfällt; die Glieder der ersten Abtheilung: Platin, Iridium und Osmium haben gleiches oder nahe gleiches Atomgewicht (198—200), und gleiches oder nahe gleiches V. G. (21—21,5); die zweite Abtheilung: Palladium, Rhodium und Ruthenium, zeigt dieselbe Uebereinstimmung oder Annäherung (Atg. = 104—106; V. G. = 11,5—12). Jedem Gliede der einen Abtheilung entspricht ein Glied der anderen, dem es in chemischer Beziehung analog ist, nämlich:

Platin und Palladium,
Iridium und Rhodium,
Osmium und Ruthenium.

Palladium, Pd. Gleicht dem Platin im Aeussern vollkommen. Ist schmelzbarer, überhaupt das leichtflüssigste Metall der ganzen Gruppe. Läuft beim Erhitzen blau an; löst sich in Salpetersäure auf; diese Auf-

lösung ist gleich der in Königswasser viel dunkler als die des Platinchlorids; sie enthält Palladiumchlorid, $PdCl^4$, daneben aber auch Chlorür, $PdCl^2$. Mit Kaliumhydroxyd geglüht, verwandelt es sich in schwarzes Palladiumoxydul, welches beim Behandeln mit Wasser zurückbleibt. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, bildet es eine gelbe oder braune Masse, die sich mit gleicher Farbe in Wasser löst (Platin wird von saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen). Es hat zwei Oxyde: Palladiumoxydul und Palladiumoxyd, welche als Anhydride, PdO und PdO^2, braun oder schwarz sind. Ihre Auflösungen in Säuren enthalten gelbe, braune oder rothe Salze, aus denen Alkalien die Basen (wahrscheinlich H^2PdO^2 und H^4PdO^4) braun oder gelb niederschlagen.

Platin und Palladium geben zwei Reihen von Doppelchlorüren; den dunkelrothen R^2PtCl^4 entsprechen gelbgrüne leicht lösliche R^2PdCl^4 (z. B. Kaliumpalladiumchlorür); und den gelben R^2PtCl^6 entsprechen rothe schwer lösliche, mit jenen isomorphe R^2PdCl^6 (z. B. Kaliumpalladiumchlorid).

Iridium, Ir. Weiss, aber spröde; schwerer schmelzbar als Platin. Oxydirt sich beim Glühen an der Luft, und wird in mässiger Hitze nicht reducirt. Löst sich in keiner Säure, auch in Königswasser nicht auf. Bildet beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd ein braunes unlösliches Oxyd, bei längerem Schmelzen mit Salpeter eine schwarzgrüne Masse, welche mit Wasser eine blaue Auflösung von irdiumsaurem Kali giebt. Wird durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zwar oxydirt, jedoch in Wasser nicht gelöst.

Das Iridium bildet vier Oxyde. Iridiumoxydul, IrO; Iridiumsesquioxyd, Ir^2O^3, schwarz, unlöslich in Säuren; Iridiumbioxyd, IrO^2, blau; Iridiumsäure, IrO^3, giebt mit Kali ein Salz, dessen Auflösung blau ist.

Durch Erhitzen von Iridium in Chlor entsteht ein Trichlorid, $IrCl^3$, welches mit Chlorkalium oder anderen Chloriden leichtlösliche grüne Doppelchloride liefert, welche grüne Auflösungen geben. Ihre Formel ist R^3IrCl^6. Erhitzt man Iridium, gemengt mit Chlornatrium, in Chlor, so bildet sich ein braunrothes Doppelchlorid von gleicher Farbe der Auflösung; die entsprechenden Kalium und Ammoniumsalze sind fast schwarz, schwer löslich, und alle sind den Salzen des Platins, deren Form sie besitzen, entsprechend = R^2IrCl^6; sie gehen also aus dem Tetrachlorid $IrCl^4$ hervor. In dieser Form ist Iridium in der Auflösung des rohen Platins in Königswasser enthalten.

Rhodium, Rh. Graues Pulver, schwerer schmelzbar als Platin, unauflöslich in allen Säuren, wird durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd zu schwarzem, in Säuren unlöslichem Sesquioxyd; giebt, mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, eine gelbe Auflösung, worin Rhodiumsesquioxyd. Man kennt ähnliche Oxydationsstufen, wie beim Iridium. Die Doppelchloride, $RRhCl^4$, aus dem Trichlorid $RhCl^3$ entstehend, sind roth und geben rosenrothe Lösungen.

Osmium, Os. Schwarzes Pulver, in der stärksten Hitze unschmelzbar, in Salpetersäure, leichter in Königswasser auflöslich. Es bildet ein Oxydul, OsO, Sesquioxyd, Os^2O^3, Bioxyd, OsO^2, Osmiumsäure OsO^3 und

eine Ueberosmiumsäure, OsO^4 (Os^2O^7?). Diese letztere, welche durch Verbrennen des Metalls oder durch Auflösen in Königswasser sich bildet, ist ein weisser, krystallisirter, in Wasser löslicher, schmelzbarer und flüchtiger Körper, dessen Dämpfe stark, chlorähnlich riechen und sehr heftig auf den Organismus wirken. Ueberosmiumsaures Kali ist in Lösung gelb und verwandelt sich durch einen Ueberschuss an Basis in grünes osmiumsaures Kali. Hierin liegt eine Analogie mit der Uebermangansäure. Es giebt auch rothe Doppelsalze, $ROsCl^4$, welche aus dem Trichlorid $OsCl^3$ entstehen, und noch dunklere, zum Theil schwerlösliche R^2OsCl^6, aus dem Tetrachlorid $OsCl^4$ sich bildend.

Ruthenium, Ru. Grauweiss, spröde, nächst dem vorigen das strengflüssigste dieser Metalle, in Säuren fast unauflöslich; giebt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd schwarzgrünes rutheniumsaures Kali, welches in Wasser eine orangerothe Auflösung bildet, und wird von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen. Mit dem Sauerstoff bildet es dieselbe Reihe von Oxyden, wie das Osmium, aber diese Oxyde werden bei gewöhnlicher Temperatur von Wasserstoff nicht reducirt, wie die aller übrigen Platinmetalle. Am häufigsten erhält man die gelbe Auflösung des Trichlorids, $RuCl^3$, welches mit Chloralkalien violettbraune schwerlösliche Salze $RRuCl^4$ bildet. Die dem Tetrachlorid $RuCl^4$ entsprechenden Verbindungen R^2RuCl^6 sind rothbraun, in Lösung rosenroth. Die Ueberrutheniumsäure hat ähnliche Eigenschaften wie die Ueberosmiumsäure, ist aber gelb.

Wollaston entdeckte 1803 das Palladium und 1804 das Rhodium; Tennant fand 1804 das Iridium und Osmium auf, und Claus zeigte 1845 die Existenz des Rutheniums, welches bis dahin im Iridium übersehen worden war.

Gold.

At. = Au = 196.

Das Gold kommt nur metallisch vor, selten legirt mit Tellur oder Palladium; aber das gediegene Gold enthält stets Silber, mit welchem es isomorph ist; der Silbergehalt variirt von einem Minimum bis 36 p. C. Die Krystalle des Goldes gehören dem regulären System an, und sind um so blasser an Farbe, je mehr Silber sie enthalten. Das Gold findet sich auf Quarzgängen, in älteren krystallinischen Gesteinen, oder in dem durch Verwitterung derselben gebildeten Schuttlande. Im ersten Fall wird es bergmännisch gewonnen; die Quarzmassen werden gepocht und verwaschen oder mit Wasser und Quecksilber (auf Goldmühlen) anhaltend gerieben, wobei sich

ein Goldamalgam bildet, welches durch Erhitzen das Quecksilber verliert. Der grösste Theil des Goldes wird jedoch aus Goldsand durch einen einfachen Schlämmprozess ausgewaschen (Goldwäschen).

Das Gold ist ein sehr verbreitetes Metall; Spuren von ihm finden sich in den meisten Schwefelkiesen und Arsenkiesen; auch das im Grossen gewonnene Silber ist oft goldhaltig (güldisch).

Früher schied man das Gold vom Silber durch Salpetersäure (Scheidewasser), welche blos das letztere auflöst. Da diese Methode, wenn sie zur Bestimmung des Goldgehalts dienen soll, nur dann genaue Resultate giebt, wenn das Gold nicht viel mehr als $\frac{1}{4}$ der Legirung beträgt, so nannte man sie: Scheidung durch die Quart (Quartirung). Jetzt wird alles Silber vom Gold, selbst von Spuren desselben, durch Schwefelsäure geschieden, und heisst dies Verfahren das Affiniren. Die granulirte Legirung wird in gusseisernen Kesseln mit Schwefelsäure erhitzt; das Silber löst sich als schwefelsaures Silber auf, und das Gold bleibt zurück.

Reines Gold erhält man aus goldhaltigen Legirungen durch Auflösen in Königswasser und Fällen mit Eisenvitriol, wobei es ein braunes Pulver bildet.

Es ist gelb, äusserst geschmeidig, so dass feinstes Blattgold eine Dicke von nur $\frac{1}{20000}$ Linie hat; solche dünne Blättchen lassen grünes Licht hindurch. Sein V. G. ist 19,33. Es schmilzt schwerer als Silber und Kupfer. Von den einzelnen Säuren wird es nicht angegriffen, wohl aber vom Königswasser und allen Flüssigkeiten, welche Chlor liefern, z. B. Chlorwasser, oder Salpeter mit Chlorwasserstoffsäure, oder Kochsalz mit Salpetersäure. Die Auflösung ist gelb und enthält Goldchlorid.

Chlorgold.

Goldchlorür, AuCl, entsteht durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids, ist gelblich, und zersetzt sich durch Wasser in Metall und Chlorid.

Goldchlorid, $AuCl^3$, durch Abdampfen einer Auflösung von Gold in Königswasser, ist dunkelroth, zerfliesslich. Durch Zusatz von Chlorkalium erhält man gelbrothe Krystalle von

Kaliumgoldchlorid = $2KAuCl^4 + 5$ aq.; mittelst Chlornatrium ähnliches Natriumgoldchlorid = $NaAuCl^4 + 2$ aq.

Goldauflösungen werden durch Phosphor, phosphorige Säure, viele Metalle, Antimontrichlorid, Eisenoxydulsalze, Oxalsäure u. s. w. metallisch gefällt. Mit zinnsaurem Zinnoxydul geben sie einen purpurrothen Niederschlag, Goldpurpur genannt, welcher früher zur Darstellung des rothen Goldglases (Rubinglas) diente, das aber jetzt aus weissem Glas mit Zusatz von Goldchlorid dargestellt wird.

Goldoxyde.

Goldoxydul, Au^2O, aus Goldchlorür und Kaliumhydroxyd; dunkelviolettes Pulver, zerfällt äusserst leicht in Oxyd und Metall.

Goldoxyd, Au^2O^3, besser Goldsäure, érhält man durch Erhitzen einer Auflösung von Goldchlorid mit kohlensaurem Natron als braunes Pulver, welches am Licht sich reducirt. Seine Verbindungen sind wenig bekannt, doch weiss man, dass es mit den Basen lösliche und unlösliche Salze giebt, z. B. goldsaures Kali, $KAuO^2$.

Zwischen dem Oxydul und der Säure liegt wahrscheinlich zum mindesten noch eine Oxydationsstufe.

Schwefelgold lässt sich direkt nicht erhalten. Aus Goldchlorid fällt Schwefelwasserstoff braunes Au^2S^3, welches in Schwefelalkalien löslich ist, und Schwefelsalze bildet.

Knallgold ist ein grünbraunes Pulver, welches aus Goldchlorid durch Ammoniak niederfällt, und Stickstoff enthält.

Das Gold erscheint im Chlorid (Bromid, Jodid), Oxyd und Sulfid als ein dreiwerthiges Element. Die eigentliche Goldsäure ist demnach = $\left.\begin{matrix}H^3\\Au\end{matrix}\right\}O^3$, die Sulfosäure = $\left.\begin{matrix}H^3\\Au\end{matrix}\right\}S^3$.

Die technische Verwendung des Goldes ist bekannt. Zur Vergoldung von Metallen überzieht man die Fläche mit Goldamalgam, glüht und polirt (Feuervergoldung) oder man legt sie in eine Lösung von Kaliumgoldcyanür, welche durch einen schwachen elektrischen Strom zersetzt wird (galvanische Ver-

goldung). Porzellan vergoldet man durch Auftragen von feinzertheiltem Gold mit einem Schmelzfluss, Einbrennen und Poliren, Holz u. s. w. durch Auftragen von Blattgold, welches durch Leim befestigt wird.

Gruppe des Silbers.

Silber.

At. = Ag = 108.

Das Silber findet sich metallisch (gediegen), und in manchfachen Verbindungen, von denen folgende die wichtigsten Silbererze sind:

Silberglanz, Schwefelsilber	$= Ag^2S$.
Miargyrit, Schwefelantimonsilber	$= AgSbS^2$.
Rothgültigerz, dunkles, Schwefelantimonsilber	$= Ag^3SbS^3$.
„ lichtes, Schwefelarsensilber	$= Ag^3AsS^3$.
Sprödglaserz, Schwefelantimonsilber	$= Ag^{12}Sb^2S^9$.
Silberhaltiges Fahlerz	$= R^4Sb^2S^7$.
(R = Ag, Cu, Fe, Zn)	
Silberhornerz, Chlorsilber	$= AgCl$.

Ausserdem ist der meiste Bleiglanz, (Schwefelblei) PbS, silberhaltig, und dient zur Gewinnung des Silbers.

Diese ist gewöhnlich mit der des Bleis oder Kupfers verbunden. Silberhaltige Bleierze schmilzt man in Schachtöfen mit Eisen und Schlackenzuschlägen, und erhält silberhaltiges Blei (Werkblei) und gleichfalls silberhaltigen Bleistein, d. h. ein Gemisch von Schwefeleisen und Schwefelblei, welcher, wiederholt geröstet und mit Eisen etc. geschmolzen, abermals Werkblei und Bleistein liefert. Dieser wird durch erneutes Rösten und Schmelzen allmälig entsilbert. Oder man röstet die Erze und schmilzt sie mit bleioxydhaltigen Zuschlägen, wobei sie gleichfalls Werkblei und Bleistein liefern. Das Werkblei wird in einem runden Gebläse-Flammofen (Treibheerd) geschmolzen, wobei der Sauerstoff der Luft das Blei in Bleioxyd (Bleiglätte) verwandelt, und das Silber übrig bleibt.

Aus silberhaltigen Kupfererzen stellt man durch Schmelzprozesse einen Kupferstein dar, d. h. ein Gemisch von Schwe-

felkupfer, Schwefeleisen, Schwefelsilber u. s. w., welchen man feingepulvert in einem Flammofen röstet, wobei die Schwefelmetalle sich in schwefelsaure Salze verwandeln. Durch stärkere Hitze sucht man die Sulfate des Kupfers und Eisens zu zersetzen und in reine Oxyde zu verwandeln, während das schwefelsaure Silber, dessen Zersetzung eine höhere Temperatur erfordert, sich erhält und mit Wasser ausgezogen wird. Aus dieser Auflösung fällt man das Silber durch Kupfer. Diese und ähnliche Methoden nennt man Extractionsmethoden.

Ganz abweichend ist das Verfahren der Silbergewinnung aus eigentlichen Silbererzen in Amerika (Mexiko, Peru); hier bedient man sich der Amalgamation, d. h. man mischt die mit Wasser äusserst fein gemahlene Erzmasse mit Kochsalz, später mit geröstetem Kupferkies, sogenanntem Magistral, dessen Wirkung auf seinem Gehalt an schwefelsaurem Kupferoxyd beruht, und endlich mit Quecksilber. Aus dem Kochsalz (Chlornatrium) und dem schwefelsauren Kupferoxyd bildet sich Kupferchlorid; dies giebt, indem es sich in Kupferchlorür verwandelt, Chlor an das Silber ab, und das Chlorsilber wird durch das Quecksilber zerlegt, wobei Quecksilberchlorür und Silberamalgam entstehen. Das durch Auswaschen erhaltene Amalgam wird destillirt, um das Quecksilber zu verflüchtigen.

Auch in Europa hatte die Amalgamation in modificirter Gestalt Eingang gefunden, ist aber in neuerer Zeit durch die Extractionsmethoden verdrängt worden.

Aus dem mit Kupfer legirten Silber (Münzen) erhält man reines Silber dadurch, dass man jenes in Salpetersäure auflöst, und das Silber durch Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium als Chlorsilber fällt. Das ausgewaschene Chlorsilber wird mit Zinkblech, Wasser und ein wenig Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch es sich zu Silber reducirt, welches man unter Soda oder Potasche zu einem sogenannten Regulus zusammenschmilzt.

Das Silber besitzt die weisseste Farbe und den stärksten Glanz unter allen Metallen, krystallisirt in den Formen des regulären Systems, ist fast ebenso geschmeidig wie das Gold (Blattsilber von $\frac{1}{100000}$ Zoll Dicke; feinster Draht) und hat

ein V. G. = 10,5. Es schmilzt leichter als Gold und Kupfer. Geschmolzenes Silber spratzt während des Abkühlens, d. h. es entlässt Sauerstoff, den es im geschmolzenen Zustande absorbirt hatte, wodurch einzelne Theile umhergeworfen werden. Gleich dem Gold oxydirt es sich nicht an der Luft. Es wird von Salpetersäure und beim Erhitzen von Schwefelsäure aufgelöst, von Chlorwasserstoffsäure kaum angegriffen.

In seinen chemischen Verhältnissen hat das Silber die grösste Aehnlichkeit mit den Alkalimetallen: Kalium, Natrium, Lithium. Gleich diesen bildet es mit 1 At. der einwerthigen Elemente Chlor, Brom, Jod etc. Verbindungen, ist also gleich allen diesen und dem Wasserstoff einwerthig. Diese Analogie spricht sich ferner in der Isomorphie der Verbindungen aus, insofern die Salze von Kalium, Natrium, Lithium und Silber aus einer und derselben Säure isomorph sind, wiewohl die Heteromorphie diese Regel öfters stört.

Chlorsilber.

$AgCl = 143{,}5$.

Sein Vorkommen als Silberhornerz und seine Bildung ist bereits erwähnt. Selbst äusserst kleine Mengen Silber in Auflösungen verrathen sich durch den Niederschlag, den Chlorwasserstoffsäure in ihnen hervorbringt, weshalb beide gegenseitig als sehr empfindliche Reagentien betrachtet werden. Der Niederschlag von Chlorsilber ist weiss, käsig, wird aber am Licht violet, schmilzt und erstarrt als eine durchscheinende zähe Masse (daher Hornsilber).

Es krystallisirt in regulären Formen, gleich den Chloriden von Kalium, Natrium u. s. w., und löst sich in den Auflösungen dieser Salze auf, nicht zu einer Verbindung, sondern lediglich zu einer isomorphen Mischung. Durch Metalle (Zink, Eisen, Quecksilber u. s. w.), durch Schmelzen mit Alkalien oder Erden, so wie durch Wasserstoff wird das Chlorsilber zu Silber reducirt.

Bromsilber.

$AgBr = 188$.

Kommt in Chile unter den dortigen Silbererzen vor, und bildet sich aus Silberauflösungen und Bromkalium oder Brom-

natrium. Das Bromsilber ist hellgelb, wird am Licht geschwärzt und verhält sich in vieler Hinsicht dem Chlorsilber gleich.

Jodsilber.

AgJ = 235.

Jodwasserstoffsäure verwandelt Silber unter Entwicklung von Wasserstoff in Jodsilber, welches sich krystallinisch abscheidet. Als gelben pulverigen Niederschlag erhält man es aus Silberauflösungen durch Jodkalium. Es ist in Ammoniak unauflöslich, im Gegensatz zu Chlor- und Bromsilber, wird aber gleich diesen am Licht dunkel.

Das Verhalten der drei Silbersalze am Licht beruht darauf, dass ein kleiner Theil derselben zu Chlorür, Ag^2Cl, oder Bromür, Ag^2Br, reducirt wird, welches sich leicht in Silber und Chlorid etc. zersetzt. Hierauf beruht die Veränderung, welche Silberplatten oder Papiere, die mit einer dünnen Schicht jener Silbersalze überzogen sind, durch das Licht erleiden, und ihre Anwendung in der Photographie.

Chlor-, Brom- und Jodsilber lösen sich in unterschwefligsaurem Natron leicht auf, so dass man sich dieses Salzes bei photographischen Arbeiten bedient, um das unveränderte Silbersalz nach der Einwirkung des Lichts fortzunehmen.

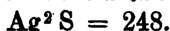
Basen und Oxyde des Silbers.

Silberoxyd, Ag^2O, fällt als Anhydrid aus Silbersalzen durch starke Basen (Kalium- oder Calciumhydroxyd) als braunes Pulver nieder. Wahrscheinlich entsteht zuerst die lösliche Basis, Silberhydroxyd, HAgO, von welcher 2 Mol. $= H^2Ag^2O^2$ sich dann in das Anhydrid Ag^2O und H^2O zerlegen. Das Silberoxyd zersetzt viele Salze, und scheidet die Basen derselben ab. Von Mangan- und Eisenoxydulsalzen und überhaupt allen denjenigen, deren Basen sich leicht höher oxydiren, wird es in Silberoxydul, Ag^4O, verwandelt, einen schwarzen Körper, welcher sich leicht in Silberoxyd und Silber zerlegt.

Andererseits entsteht Silbersuperoxyd, AgO, wenn Silber in Ozon sich oxydirt, oder wenn eine Silberauflösung

elektrolytisch zersetzt wird. Es ist ein schwarzes krystallinisches Pulver.

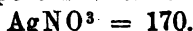
Schwefelsilber.



$Ag^2 S = 248.$

Der Silberglanz (Glaserz) ist diese Verbindung, welche sich auch durch Erhitzen von Silber mit Schwefel, so wie durch Fällung von Silberauflösungen durch Schwefelwasserstoff bildet. Schwefelsilber ist schwarz und verliert den Schwefel in der Hitze nicht. Während das Gold sich direkt nicht mit Schwefel verbindet, zeigt das Silber starke Anziehung zu demselben; es läuft in Luft, welche Spuren von Schwefelwasserstoff enthält, oder in organischen schwefelhaltigen Verbindungen (Eiweiss) in Folge der Bildung von Schwefelsilber braun oder schwarz an.

Salpetersaures Silber.



$AgNO^3 = 170.$

Die Auflösung des Silbers in Salpetersäure giebt beim Verdampfen das Salz in durchsichtigen farblosen zweigliedrigen Krystallen. Es wirkt ätzend, und wird geschmolzen in Stängelchen gegossen, welche als Höllenstein (Lapis infernalis) officinell sind. Seine Lösung schwärzt organische Stoffe, z. B. die Oberhaut durch Absatz von metallischem Silber.

Silberlegirungen (Goldlegirungen).

Das Silber wird gleich dem Gold zu Münzen und Schmuckgeräthen verarbeitet, wobei man beide Metalle mit einander oder mit Kupfer legirt.

Zur Anfertigung der Münzen werden die Metalle in dem richtigen Verhältniss in Graphittiegeln zusammengeschmolzen; die Legirung wird in eiserne Formen zu Zainen ausgegossen, diese werden bis zur erforderlichen Dicke gewalzt, und mittelst eines Durchstosses in Scheiben von der Grösse der Münze verwandelt. Nachdem sie gewogen (justirt) worden, erhalten sie zwischen gussstählernen Stempeln die Prägung. Das Gewicht einer Münze heisst Schrot, der Gehalt an edlem Metall (Feingehalt) Korn. An die Stelle des früheren besonderen Münzgewichts (Karath, Mark, Loth, Grän)

ist jetzt mit Recht das Decimalgewicht getreten, und wird der Feingehalt in Tausendteln ausgedrückt.

So haben die französischen Silbermünzen einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$, d. h. 1000 Th. bestehen aus 900 Th. Silber nnd 100 Th. Kupfer.

In Preussen wird ein Pfund = 500 Gramm Silber zu 30 Thalern ausgeprägt; jedes Thalerstück enthält also $16\frac{2}{3}$ Grm. Silber. Sein Feingehalt ist wie in Frankreich = $\frac{900}{1000}$.*) Die $\frac{1}{6}$ Thalerstücke besitzen dagegen einen Feingehalt von nur $\frac{520}{1000}$. Von den kleineren Silbermünzen enthalten

			Feingehalt
414	$\frac{1}{12}$ Thalerstücke	($2\frac{1}{2}$ Sgr.)	$\frac{375}{1000}$
1035	$\frac{1}{30}$ „ „	(1 „)	$\frac{220}{1000}$
2070	$\frac{1}{60}$ „ „	($\frac{1}{2}$ „)	$\frac{220}{1000}$

je ein Pfund reines Silber.**)

Es wiegen ein Pfund überhaupt:

27	Thalerstücke.
93,6	$\frac{1}{6}$ Thalerstücke.
155,25	$\frac{1}{12}$ „ „
227,7	$\frac{1}{30}$ „ „
455,4	$\frac{1}{60}$ „ „

Der Feingehalt einiger Goldmünzen ist:

Preussische Kronen	900 Tausendtel
Aeltere Friedrichsd'or	893 „
Napoleons (25 Franken)	900 „
Holländische Dukaten	971 „

Die Legirungen für Schmuckwaaren sind von sehr verschiedenem Gehalt. Silberwaaren haben in Deutschland $\frac{720}{1000}$ —$\frac{800}{1000}$, in Frankreich $\frac{950}{1000}$ und $\frac{800}{1000}$, was aus dem legalen Stempel zu ersehen ist.

Das Versilbern erfolgt in gleicher Art wie das Vergolden.

Um Münzen und sonstige Silberwaaren zu probiren, giebt es zwei Methoden; 1. die ältere, auf trockenem Wege, die Cupellation: die abgewogene Probe wird mit Blei zusammengeschmolzen, auf einer Kapelle, die mit Knochenasche ausge-

*) Ebenso die süddeutschen und östreichischen Gulden. 1 preuss. Thaler = $1\frac{3}{4}$ süddeutsche = $1\frac{1}{2}$ östreichische Gulden.

**) Ein Frank, 900/1000 fein, wiegt 5 Grm., enthält als 4,5 Grm. Silber.

schlagen ist, unter der Muffel abgetrieben (ähnlich dem Treiben im Grossen S. 157), und das zurückbleibende Silberkorn gewogen. 2. Die neuere volumetrische Probe: die Auflösung der Legirung in Salpetersäure wird mit einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt gefällt; aus dem Volum der verbrauchten Salzlösung folgt der Silbergehalt.

Quecksilber.

At. = Hg = 200.

1 Mol. = 1 At.

2 Vol. = 1 At. = 1 Mol.

Nur an einzelnen Orten findet sich das natürliche Schwefelquecksilber, der Zinnober (Idria in Oestreich, Almaden in Spanien, Californien, Peru, China). Man gewinnt das Metall aus ihm, indem man es in eigenen Oefen bei Luftzutritt erhitzt; dadurch entstehen schweflige Säure und Quecksilberdämpfe, welche in Condensationsvorrichtungen sich zu dem flüssigen Metall verdichten.

Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall; bei $-39°$ wird es fest. Es hat (bei 0°) ein V. G. = $13{,}596$. Schon bei mittlerer Luftwärme verdampft es, aber sein Siedepunkt tritt erst bei 360° ein. Das V. G. des Quecksilberdampfs ist = 100 gegen Wasserdampf ($6{,}92$ gegen Luft). Da 1 At. Quecksilber = 200 ist, so sind 2 Vol. = 1 At.; das Quecksilber macht folglich eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, dass 1 Vol. eines einfachen Gases = 1 At. des Körpers ist. Dies gilt für das Quecksilber im freien Zustande, denn in flüchtigen Quecksilberverbindungen muss das Vol. des Quecksilberdampfs = dem Atom = 200 angenommen werden. Quecksilberdämpfe wirken äusserst schädlich beim Einathmen.

Das Quecksilber wird bei gewöhnlicher Temperatur nur durch aktiven Sauerstoff oxydirt; erhitzt man es an der Luft, so verwandelt es sich etwas unterhalb seines Siedepunkts allmälig in krystallisirtes rothes Oxyd. Dagegen verbindet es sich direkt mit Chlor, Brom, Jod und Schwefel.

Es löst sich in Salpetersäure, und beim Erhitzen in Schwefelsäure auf.

Chlorquecksilber.

Es giebt zwei Verbindungen beider Elemente, Chlorid und Chlorür.

Quecksilberchlorid, $HgCl^2$. Diese Verbindung erhält man durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Chlorwasserstoffsäure oder durch Kochen von Quecksilber mit Schwefelsäure und Erhitzen des schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Chlornatrium in Glaskolben, in deren oberen Theil das Chlorid sublimirt (daher der Name Quecksilbersublimat oder Sublimat).

$$\left.\begin{matrix}Hg\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2NaCl = HgCl^2 \;,\; \left.\begin{matrix}Na^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Schwefelsaures Quecksilber — Schwefelsaures Natron

Es bildet weisse zweigliedrige Krystalle oder krystallinische Stücke, deren V. G. = 5,4 ist. In der Hitze schmilzt es, siedet bei etwa 300°, und hat in Dampfform ein V. G. = 135,5 (9,36 gegen Luft). Da

1 Vol. Quecksilber = 200 (s. oben)
2 „ Chlor = 71
so ist 1 Mol. $HgCl^2$ = 271 = 2 Vol.

Das Quecksilberchlorid löst sich in 18 Th. kalten und in 4 Th. kochenden Wassers, leichter noch in Alkohol auf. Es gehört zu den stärksten Metallgiften, und wird als Arzneimittel (Mercurius sublimatus corrosivus), sowie zur Conservirung von Pflanzen und Thierstoffen benutzt.

Versetzt man seine Auflösung mit einem Ueberschuss von Kaliumhydroxyd, so entsteht ein gelber Niederschlag von amorphem Quecksilberoxyd, HgO. Wendet man aber wenig von der starken Basis an, oder statt ihrer kohlensaures Alkali, so entstehen braune Fällungen von Quecksilberoxychlorid.

$$Hg^3\left\}\begin{matrix}O^2\\Cl^2\end{matrix}\right. \text{ oder } Hg^4\left\{\begin{matrix}O^3\\Cl^2\end{matrix}\right.$$

Quecksilberchlorid bildet mit Chlorkalium oder Chlorammonium krystallisirende Doppelchloride, R^2HgCl^4 + aq.

Quecksilberchlorür, $Hg^2Cl^2 = HgCl^2$, entsteht beim Vermischen der Lösung von einem Quecksilberoxydulsalz mit Chlorwasserstoffsäure, oder beim Einleiten von schwefliger Säure in Chloridlösung als weisser Niederschlag; gewöhnlich

stellt man es aber auf dieselbe Art wie Quecksilberchlorid dar, indem man das schwefelsaure Quecksilberoxyd mit eben soviel Metall zusammenreibt, als man aufgelöst hatte, und dies Gemisch mit Kochsalz sublimirt.*) Das Sublimat kocht man mit Alkohol aus, um jede Spur anhängenden Chlorids zu entfernen. Das Chlorür bildet viergliedrige Krystalle oder eine weisse strahlig krystallinische Masse, deren V. G. = 7,1 ist, und die am Licht bräunlich wird. Es verflüchtigt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen; sein Dampf hat ein V. G. = 117,75 (8,14 gegen Luft). Da

$$\begin{array}{lll} 2 \text{ Vol. Quecksilber} & = & 400 \\ 2 \text{ „ Chlor} & = & 71 \\ \hline & = & 471 = 4 \cdot 117{,}75, \end{array}$$

so würde 1 Mol. Quecksilberchlorür = 4 Vol. Dampf sein. Wahrscheinlich ist aber sein Dampf ein Gemenge von 2 Vol. Chloriddampf und 2 Vol. Quecksilberdampf, welche in der hohen Temperatur in Folge von Dissociation entstanden sind, und beim Abkühlen wieder zusammentreten.

Quecksilberchlorür ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; doch wird es von Chlorwasserstoffsäure langsam in Chlorid und Metall zersetzt und dadurch grau. Durch Kalilauge (Auflösung von Kaliumhydroxyd), Ammoniak, Kalkwasser wird es geschwärzt, indem Quecksilberoxydul entsteht.

Es ist unter dem Namen Calomel ein sehr wichtiges Arzneimittel.

Bromquecksilber.

Das Quecksilberbromid, $HgBr^2$, und das Quecksilberbromür, $Hg^2Br^2 = HgBr^2$, haben in jeder Hinsicht die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

Jodquecksilber.

Quecksilberjod, HgJ^2, stellt man dar durch Vermischen der Auflösungen von Chlorid und von Jodkalium. Es fällt als scharlachrothes Pulver nieder, ist löslich in Alkohol und bildet rothe viergliedrige Krystalle. Durch Schmelzen

*) Oder man erhitzt ein Gemenge von 271 Th. Chlorid und 100 Th. Quecksilber.

verwandelt es sich unter Freiwerden von Wärme in eine heteromorphe Modifikation, welche sich verflüchtigt und in gelben zweigliedrigen Krystallen sublimirt, die jedoch durch Reiben wieder in die rothe Modifikation übergehen. Es löst sich leicht in Jodkalium auf, und bildet ein gelbes krystallisirendes Doppeljod, K^2HgJ^4.

Quecksilberjodür, Hg^2J^2 = $\overline{Hg}J^2$, fällt als grüner Niederschlag aus Quecksilberoxydulauflösungen durch Jodkalium, zersetzt sich aber am Licht in Jodid und Metall.

Das Quecksilber ist, gleich vielen anderen Metallen und gleich dem Sauerstoff und Schwefel, ein zweiwerthiges Element; sein At. verbindet sich mit 2 At. der einwerthigen Elemente Chlor, Brom, Jod zu Quecksilberchlorid etc. Es ist jedoch anzunehmen, dass sich zwei At. Quecksilber verbinden können, und dass, indem dadurch je eine V. E. jedes Atoms gebunden wird, die Gruppe Hg^2 ebenfalls zweiwerthig sei. In dieser Form geht das Quecksilber in das Mol. des Chlorürs etc. ein. Es folgt hieraus, dass sowohl Hg als auch Hg^2 = $\overline{Hg}$ die Stelle von H^2 einnehmen können.

Demgemäss giebt es zwei Reihen von Quecksilberverbindungen, entsprechend dem Chlorid, im Mol. 1 At. Quecksilber enthaltend (monatome Verbindungen), und entsprechend dem Chlorür, im Mol. 2 At. Metall enthaltend (diatome Verbindungen). Zu jenen gehören das Oxyd, das gewöhnliche Schwefelquecksilber und die sogenannten Quecksilberoxydsalze, zu diesen das Oxydul, das entsprechende Sulfuret und die sogenannten Quecksilberoxydulsalze.

Oxyde und Basen des Quecksilbers.

Quecksilberoxyd, HgO, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd oder durch langes Erhitzen des Metalls an der Luft*) (S. 163). Es ist eine rothe schwere krystallinische Masse. Fällt man ein Quecksilberoxydsalz (das Chlorid) durch eine starke Basis, so erhält man einen gelben Niederschag von feinzertheiltem amorphem Quecksilberoxyd. Es schwärzt sich beim Erhitzen und

*) In älterer Zeit Mercurius praecipitatus ruber per se genannt.

zerfällt dann in Quecksilber und Sauerstoff. Es ist sehr giftig. Die eigentliche Basis der Quecksilberoxydsalze, H^2HgO^2, ist bis jetzt nicht bekannt.

Quecksilberoxydul, Hg^2O, fällt aus Quecksilberoxydulsalzen durch starke Basen als schwarzes Pulver nieder, zersetzt sich aber in der Wärme und am Licht in Oxyd und Metall. Die noch unbekannte Basis jener Salze würde H^2HgO^2 sein.

Schwefelquecksilber.

Quecksilbersulfuret, HgS, bildet das einzige Quecksilbererz, den Zinnober, welcher im sechsgliedrigen System krystallisirt, sich durch seine rothe Farbe und vollständige Flüchtigkeit in der Hitze auszeichnet. Viel Zinnober wird künstlich dargestellt, indem man die Bestandtheile in Fässern, die horizontal um ihre Axen sich drehen, zu schwarzem amorphem Schwefelquecksilber vereinigt und dies in Kolben sublimirt, wobei es in krystallisirten Zinnober übergeht. Schwefel und Quecksilber verbinden sich, wenn man sie zusammen erhitzt, unter Feuererscheinung zu Zinnober. Auch auf nassem Wege geht das schwarze amorphe Sulfuret in Zinnober über, z. B. durch Erwärmen eines Gemisches von Quecksilber und Schwefel mit Kalilauge; reibt man dasselbe anhaltend, so wird das zuerst entstandene schwarze Sulfuret plötzlich zu Zinnober. Der Grund dieser Verwandlung ist die Löslichkeit des Schwefelquecksilbers in einem Gemisch von Schwefelkalium und Kaliumhydroxyd, wobei sich ein krystallisirendes Salz, $K^2HgS^2 + 5aq$, bildet. Der Zinnober hat ein V. G. = 8, schwärzt sich beim Erhitzen und giebt in höherer Temperatur an der Luft Quecksilberdämpfe und schweflige Säure. Er ist nur in Königswasser auflöslich. Schwefelwasserstoff fällt aus Quecksilberoxydsalzen die schwarze amorphe Modifikation. Bei Anwendung von Quecksilberchlorid entsteht anfangs ein weisser Niederschlag von Chlorschwefelquecksilber, $Hg^3S^2Cl^2$.

Diquecksilbersulfuret, HgS, fällt als schwarzer Niederschlag aus Quecksilberoxydulauflösungen durch Schwefelwasserstoff, und zersetzt sich leicht in HgS und Hg.

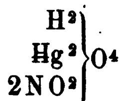
Salpetersaures Quecksilber.

Die Nitrate des Quecksilbers bilden sich beim Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure; ist das Metall im Ueberschuss, so entstehen nur Oxydulsalze (diatome Verbindungen). Zuerst krystallisirt zwei- und eingliedriges normales Nitrat, $\left.\begin{matrix}Hg\\2NO^2\end{matrix}\right\}O^2$ + aq, welches beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung eines gelben basischen Salzes zersetzt wird. Später krystallisiren zweigliedriges, meist nadelförmiges Zweidrittelnitrat und eingliedriges Fünfsechstelnitrat.



$$\left.\begin{matrix}H\\Hg^2\\3NO^2\end{matrix}\right\}O^4 \qquad \left.\begin{matrix}H^4\\Hg^5\\6NO^2\end{matrix}\right\}O^{10}$$

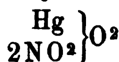
Diese Salze zersetzen sich schon durch kaltes Wasser in das normale Nitrat und das schon erwähnte gelbe Halbnitrat,



$$\left.\begin{matrix}H^2\\Hg^2\\2NO^2\end{matrix}\right\}O^4$$

welches durch längere Einwirkung des kochenden Wassers sich schwärzt, indem sich Quecksilber abscheidet, und salpetersaures Quecksilberoxyd sich auflöst.

Durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salpetersäure entsteht salpetersaures Quecksilberoxyd.



$$\left.\begin{matrix}Hg\\2NO^2\end{matrix}\right\}O^2$$

welches schwer krystallisirt.

Das Quecksilber bildet mit den meisten Metallen isomorphe Mischungen, Amalgame genannt, die zum Theil krystallisiren. Zinnamalgam dient zum Belegen der Spiegel.

Kupfer.

At. = Cu = 63,4.

Das Kupfer findet sich metallisch (gediegen), oxydirt, besonders aber als Schwefelkupfer; am häufigsten ist der Kupferkies (Schwefelkupfer und Schwefeleisen).

Kupfererze werden gewöhnlich geröstet und mit Zuschlag von Schlacken, Flussspath u. s. w. verschmolzen; das Resultat dieses Processes (Roharbeit) ist Kupferstein (Rohstein), ein Gemisch der Sulfurete von Kupfer und Eisen, häufig Silber, Blei, Zink, Nickel etc. enthaltend. Durch wiederholtes Rösten und Schmelzen (Concentriren oder Spuren) erhält man einen kupferreicheren Stein, Spurstein, welchen man stärker röstet und dann reducirend schmilzt. Das Produkt, Schwarzkupfer (Rohkupfer), ist ein unreines sprödes Metall, welches einem oxydirenden Schmelzprocess in Heerden (das Gaarmachen) oder in Flammöfen (das Raffiniren) unterworfen wird, wodurch die fremden Metalle oxydirt und verschlackt werden. Reich an Eigenthümlichkeiten sind die Kupferhüttenprocesse im Mansfeldischen (die Kupferschieferarbeit) und die in Wales.

Das Kupfer ist durch seine rothe Farbe ausgezeichnet; es krystallisirt in regulären Formen, ist sehr geschmeidig und zähe, hat ein V. G. = 8,8, und schmilzt weit schwerer als Silber. An der Luft geglüht, oxydirt es sich zu Oxydul, dann zu Oxyd (Kupferasche, Kupferhammerschlag); an feuchter Luft oder in der Erde überzieht es sich allmälig mit einer grünen Schicht von kohlensaurem Kupferoxyd (edlem Grünspan). Es löst sich am leichtesten in Salpetersäure auf; Chlorwasserstoffsäure greift es nicht an; verdünnte Schwefelsäure löst es bei Luftzutritt langsam auf,*) concentrirte beim Erhitzen (S. 62). Die Kupferauflösungen sind blau (Chlorid grün). Sie werden vom Ammoniak intensiv blau gefärbt; Eisen fällt das Kupfer aus ihnen metallisch.

Chlorkupfer.

Man kennt ein Chlorid und ein Chlorür.

Kupferchlorid, $CuCl^2$, durch Auflösen von Kupferoxyd in Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen der grünen Flüssigkeit, und Erhitzen des Rückstandes. Braungelbe Masse. Krystallisirt als $CuCl^2 + 2\,aq$ mit grüner Farbe.

Kupferchlorür, $Cu^2Cl^2 = ƟuCl^2$, erhält man durch

---

*) Dasselbe thun auch organische Säuren, z. B. Essigsäure, daher Vorsicht bei Anwendung kupferner Gefässe zur Bereitung von Speisen. Kupfersalze wirken brechenerregend, selbst giftig.

starkes Erhitzen des Chlorids, welches die Hälfte Chlor verliert; oder durch Erhitzen von Kupfer in Chlor; oder durch Auflösen von Kupferoxydul in Chlorwasserstoffsäure. Im letzteren Fall entsteht eine gelbbraune Auflösung, aus welcher das Kupferchlorür durch Wasser als weisses krystallinisches Pulver gefällt wird. Es löst sich farblos in Ammoniak, allein diese Auflösung wird an der Luft schnell blau.

Gleich dem Quecksilber ist das Kupfer zweiwerthig, und die aus zwei Atomen bestehende Gruppe Cu^2 = Ꞓu ist dies gleichfalls; es giebt mithin auch hier monatome Verbindungen (Kupferoxyd, Kupferchlorid, Kupferoxydsalze) und diatome (Oxydul, Chlorür, Oxydulsalze).

Basen und Oxyde des Kupfers.

Es sind vier Oxyde bekannt, in welchen der Sauerstoff sich = 1 : 2 : 4 : 6 verhält: Suboxydul, Oxydul, Oxyd, Sesquioxyd.

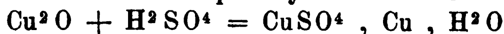
Kupferoxyd, CuO. Durch Glühen von Kupfer an der Luft, oder durch Erhitzen von salpetersaurem oder kohlensaurem Kupferoxyd erhält man es in Form eines schwarzen Pulvers. Es wird von Wasserstoff, Kohle u. s. w. zu Kupfer reducirt, und von Säuren mit blauer Farbe zu Kupferoxydsalzen aufgelöst.

Es ist das Anhydrid des Kupferhydroxyds, der Basis dieser Salze. Diese Basis erhält man durch Zusatz von Kaliumhydroxyd zu der Auflösung der Salze; sie ist schön blau gefärbt, und = $\left.\begin{matrix}H^2\\Cu\end{matrix}\right\}O^2$ (dihydrische Basis). Durch Erhitzen zerfällt sie, selbst unter Wasser, in schwarzes Anhydrid CuO und Wasser.

Kupferoxyd dient zur Darstellung blauer und grüner Gläser und Emaillen.

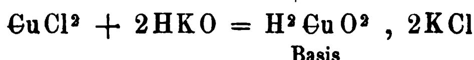
Kupferoxydul, Cu^2O = ꞒuO, kommt als Mineral, Rothkupfererz, in braunrothen regulären Krystallen vor, und bildet sich beim Rösten von Schwefelkupfer mit denselben Eigenschaften. In feinzertheiltem Zustande ist es ein hellrothes Pulver, welches niederfällt, wenn man die Auflösung eines Kupferoxydsalzes, vermischt mit Traubenzucker oder

anderen reducirenden organischen Körpern, mit Kalilauge versetzt und erhitzt. (Deshalb ist eine Kupferauflösung ein Reagens für Zucker). In Chlorwasserstoffsäure löst es sich zu Kupferchlorür auf (S. 170). Mit verdünnter Schwefelsäure bildet es schwefelsaures Kupferoxyd und metallisches Kupfer.



$$Cu^2O + H^2SO^4 = CuSO^4 \text{ , } Cu \text{ , } H^2O$$

Durch Behandlung von Kupferchlorür mit Kalilauge scheidet sich ein gelber Körper aus, die Basis der diatomen oder Kupferoxydulsalze, Dikupferhydroxyd oder Kupferhydroxydul.



$$ƟuCl^2 + 2HKO = \underset{\text{Basis}}{H^2ƟuO^2} \text{ , } 2KCl$$

Sie ist $\left.\begin{matrix}H^2\\ Ɵu\end{matrix}\right\}O^2$, worin Ɵu nach dem oben Gesagten zweiwerthig ist.

Setzt man zu weissem Glase Kupferoxydul, und schmilzt dasselbe ein, so ist das Glas farblos, wird aber durch Behandlung im Feuer intensiv roth. Mit diesem rothen Glase überzieht man weisses Glas (Ueberfangsglas).

Kupfersuboxydul, Cu^4O. Setzt man zu einer Auflösung von Zinnchlorür in Kalilauge eine Kupferoxydauflösung, so bildet sich gelbes Dikupferhydroxyd, dann grünes Suboxydul, endlich rothes metallisches Kupfer, daher ist es schwer, den grünen Körper rein zu erhalten. Er oxydirt sich an der Luft und ist ein Analogon des Silberoxyduls Ag^4O.

Kupfersesquioxyd (Kupfersäure). Durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Kali auf das blaue Kupferhydroxyd H^2CuO^2 entsteht eine rothe Auflösung, in welcher das Kalisalz jener höheren Oxydationsstufe enthalten ist. Sie selbst aber ist noch nicht für sich bekannt, da ihre Verbindung sehr leicht in Kali, Kupferoxyd und Sauerstoff zerfällt, scheint aber Cu^2O^3 zu sein.

Schwefelkupfer.

Dem Oxyd und dem Oxydul entsprechen das Sulfuret und das Disulfuret.

Kupfersulfuret, CuS, lässt sich nur aus Kupferoxydsalzen (monatomen Salzen) durch Schwefelwasserstoff erhalten.

Ist schwarz und zersetzt sich beim Erhitzen in Dikupfersulfuret und Schwefel. Kommt in geringer Menge in der Natur vor (Kupferindig).

Dikupfersulfuret, $Cu^2 S = \text{Є}u S$, bildet den Kupferglanz, ferner einen Bestandtheil der übrigen geschwefelten Kupfererze, aller Kupfersteine (S. 169) und entsteht beim Erhitzen von Kupfer mit Schwefel. Beide Elemente verbinden sich sehr leicht mit einander: in fein zertheiltem Zustande schon beim Zusammenreiben; Kupfer verbrennt in Schwefeldampf mit vielem Glanz und starker Wärmeentwicklung. Die Verbindung ist dimorph; denn die künstlich dargestellte krystallisirt regulär, der Kupferglanz zweigliedrig.*) Es ist grauschwarz, verwandelt sich beim Rösten theils in Oxydul und Oxyd, theils in schwefelsaures Kupferoxyd.

Buntkupfererz heisst eine isomorphe Mischung von $\text{Є}u S$, $Cu S$ und $Fe S$. Der Kupferkies, das wichtigste Kupfererz, ist $\left.\begin{matrix}Cu\\Fe\end{matrix}\right\} S^2$.

Kupfersalze.

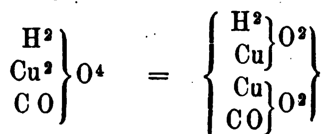
Schwefelsaures Kupferoxyd, $Cu SO^4$, ist das wichtigste der monatomen (Kupferoxyd-) Salze. Es bildet mit 5 Mol. Wasser blaue eingliedrige Krystalle, welche Kupfervitriol (blauer oder cyprischer Vitriol) heissen, und entsteht durch Erhitzen von Kupfer mit Schwefelsäure (S. 62), durch Auflösen von Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure, wird aber im Grossen durch Rösten von Schwefelkupfer (künstlich bereitetem, oder Kupfersteinen, Kupferkies etc.) nnd Auslaugen mit Wasser, so wie bei der Silberscheidung durch Extraction und dem Affiniren (S. 158) gewonnen. Der Kupfervitriol löst sich in 4 Th. kalten Wassers auf, verliert beim Erwärmen das Krystallwasser und wird weiss. Beim Glühen giebt er die Anhydride von Schwefelsäure und von schwefliger Säure, so wie Sauerstoff, und hinterlässt schwarzes Kupferoxyd. In Ammoniak löst er sich mit intensivblauer Farbe zu einer Kupferammoniumverbindung auf.

---

*) Auch das $Ag^2 S$ ist dimorph und in beiden Formen (welche als Mineralien vorkommen) isomorph mit $\text{Є}u S$.

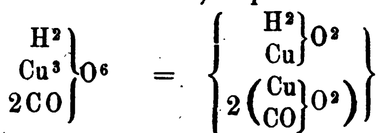
Kupfervitriol findet vielfache technische Anwendung in der Färberei, zur Darstellung grüner und blauer Farben, zur Conservirung des Holzes (Eisenbahnschwellen) u. s. w.

Kohlensaures Kupferoxyd. Das normale Carbonat $CuCO^3$ ist nicht bekannt. Der grüne Niederschlag, welchen kohlensaures Kali oder Natron in Kupferoxydsalzen bildet, ist $H^2Cu^2CO^5$, und entweder ein einziges Molekül oder eine Anlagerung von 1 Mol. normalen Carbonats und 1 Mol. Basis,



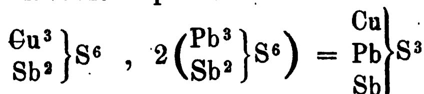
Diese Verbindung bildet ein schön grünes, zwei- und eingliedrig krystallisirtes Mineral, Malachit. Erst bei 300° verlieren diese Körper Kohlensäure und Wasser und hinterlassen schwarzes Kupferoxyd; beim Kochen mit Wasser aber tritt diese Zersetzung schon theilweise ein, wobei die grüne Farbe schwärzlich wird.

Ausserdem giebt es ein schön blaues gleichfalls zwei- und eingliedrig krystallisirtes Mineral, Kupferlasur = $H^2Cu^3C^2O^8$,

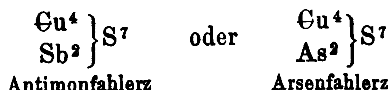


Arsenigsaures Kupferoxyd. Aus Kupfervitriollösung fällt arsenige Säure ein grünes Salz (Scheele's Grün), welches als grüne Farbe dient. Noch schöner ist das arsenig-essigsaure Salz (Schweinfurter Grün).

In der Natur kommen mehre Schwefelsalze des Kupfers vor; so z. B. ist der Bournonit eine isomorphe Mischung von 1 Mol. Schwefelantimonkupfer und 2 Mol. Schwefelantimonblei,



In den Fahlerzen ist ein Schwefelantimonkupfer



enthalten.

Kupferlegirungen.

Siliciumkupfer. Eine solche Legirung erhält man direkt oder durch Schmelzen von Kupfer, Kieselfluorkalium und Kalium oder Natrium. Bei einem Gehalt von 12 p. C. Silicium ist sie fast weiss, hart und spröde. Durch Schmelzen derselben mit Kupfer gewinnt man (bei 5 p. C. Si) eine broncefarbige, welche für Maschinentheile sehr brauchbar ist.

Zinnkupfer. Hierher gehört das Kanonenmetall (Geschützmetall, Stückgut) und die antike Bronce mit 10 p. C. Zinn; das Glockenmetall (Glockenspeise) und die Legirung der chinesischen Becken (Gong-Gongs) mit 16 — 22 p. C. Zinn, sämmtlich von röthlicher Farbe; mit 66 p. C. Zinn erhält man die weisse Legirung für Teleskopspiegel. Aus den kupferreicheren Legirungen scheidet sich bei langsamer Abkühlung eine weisse sehr harte krystallisirte aus, welche Cu^6Sn ist. Die moderne Bronce besteht aus Kupfer und Zink, etwas Zinn und selbst Blei.

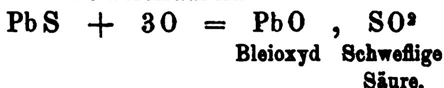
Messing und Neusilber sind zinkhaltige Legirungen. S. Zink.

Blei.

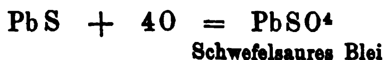
At. = Pb = 207.

Das Blei findet sich vorzugsweise als Schwefelblei (Bleiglanz), seltener als kohlensaures (Weissbleierz), schwefelsaures (Bleivitriol), phosphorsaures (Pyromorphit) und arsensaures Blei (Mimetesit).

Die Gewinnung des Blei's aus dem Bleiglanz, PbS, erfolgt dadurch, dass man ihn in einem Flammofen eine Zeit lang bei Luftzutritt glüht (röstet), und dann bei verstärktem Feuer die Masse zum Schmelzen bringt, wodurch Blei ausfliesst. Das Schwefelblei verwandelt sich beim Rösten in ein Gemenge von Bleioxyd und schwefelsaurem Blei.

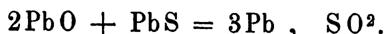


$$PbS + 3O = \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} , \underset{\text{Schweflige Säure.}}{SO^2}$$

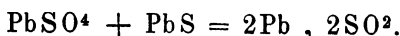


$$PbS + 4O = \underset{\text{Schwefelsaures Blei}}{PbSO^4}$$

Beide wirken in der zweiten Periode der Arbeit auf das unzersetzte Schwefelblei.



$$2PbO + PbS = 3Pb\ ,\ SO^2.$$



$$PbSO^4 + PbS = 2Pb\ ,\ 2SO^2.$$

Ist der Bleiglanz silberhaltig, so verschmilzt man ihn nach S. 157. Das beim Abtreiben des silberhaltigen Bei's (Werkblei's) entstandene Bleioxyd (Bleiglätte) reducirt man in Schachtöfen durch Kohle, und erhält so metallisches Blei. Unreines Blei wird gelinde geschmolzen (gesaigert, raffinirt), wobei das reine abfliesst, und ungeschmolzene Legirungen von Blei mit Antimon, Kupfer, Zink etc. zurückbleiben.

Das Blei hat eine blaugraue Farbe und starken Glanz, krystallisirt in regulären Formen, ist weich und wenig fest; sein V. G. ist = 11,4. Es gehört zu den leichtflüssigen Metallen, denn es schmilzt schon bei 335°; in starker Hitze ist es flüchtig. An der Luft verliert es seinen Glanz, und bedeckt sich mit einer weissen Haut von kohlensaurem Blei. In Berührung mit Luft und kohlensäurehaltigem Wasser löst sich ein wenig als Hydroxyd auf; ist das Wasser hart, d. h. enthält es Chloride oder Sulfate, so ist dies nicht der Fall. An der Luft geschmolzen, verwandelt es sich in graues Suboxyd, dann in gelbes Oxyd. Es löst sich nur in Salpetersäure auf, denn wenn es auch von Chlorwasserstoffsäure und von Schwefelsäure angegriffen wird, so hindern doch die entstehenden schwerlöslichen Salze Chlorblei und schwefelsaures Blei, weil sie sich niederschlagen, den weiteren Angriff. Deshalb sind Bleipfannen und Kessel bei vielen technisch-chemischen Arbeiten mit Säuren die zweckmässigsten. Bei Luftzutritt lösen aber auch schwache Säuren, z. B. organische, wie Essigsäure, Blei auf, daher Bleigefässe bei der Zubereitung von Nahrungsmitteln nicht anwendbar sind.

Chlorblei.

Es giebt nur eine Verbindung, $PbCl^2$, ein weisses krystallinisches Pulver, beim Vermischen von Bleiauflösungen mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium etc. sich abscheidend. Es ist in Wasser schwer löslich, und schmilzt beim Erhitzen.

Bromblei, $PbBr^2$, ist dem Chlorid ganz ähnlich.

Jodblei, PbJ^2, ist ein schön gelber Niederschlag aus Bleiauflösungen und Jodkalium.

Das Blei gehört hiernach zu den zweiwerthigen Elementen.

Basis und Oxyde des Blei's.

Man kennt ein Suboxyd, Oxyd, Sesquioxyd und Bioxyd (Superoxyd) des Blei's.

Bleisuboxyd, Pb^2O, ein schwarzes Pulver, entsteht beim Erhitzen des Blei's an der Luft, reiner durch Erhitzen von oxalsaurem Blei bei Luftausschluss. Mit Säuren zersetzt es sich in Bleioxyd und Blei.

Bleioxyd, PbO. Durch Schmelzen von Blei bei Luftzutritt, oder durch Erhitzen von kohlensaurem oder salpetersaurem Blei erhält man es als gelbes Pulver, (Massikot), schmelzbar, dabei aber krystallinisch und roth werdend. Ein geschmolzenes Bleioxyd ist die Bleiglätte (S. 157), welche freilich fast immer Kupfer, Eisen, Thonerde, Kalk, Kieselsäure enthält. An der Luft zieht jedes Bleioxyd Wasser und Kohlensäure an, und zerfällt zu weissem Pulver. Mit den Silikaten (Glas, Thon) schmilzt es sehr leicht zusammen.

Versetzt man eine Bleiauflösung mit Kalilauge, so entsteht ein weisser Niederschlag; dies ist die Basis der Bleisalze, Bleihydroxyd, H^2PbO^2, welches beim Erhitzen in Wasser und Bleioxyd (Anhydrid) zerfällt.

Beide Körper lösen sich in einem Ueberschuss von Kalilauge oder anderen starken Basen auf; das Hydroxyd spielt hierbei die Rolle einer Säure. Aus der Auflösung in Kali- oder Natronlauge krystallisirt das Anhydrid von gelber oder rother Farbe.

Mennige, ein schön rothes Pulver, wird durch gelindes Erhitzen des gelben amorphen Bleioxydes (des Massikots) bei Luftzutritt dargestellt, und ist Pb^3O^4. Entwickelt mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, zersetzt sich mit Salpetersäure in Bleioxyd, welches sich auflöst, und in braunschwarzes Bioxyd, welches zurückbleibt. Beim Erhitzen hinterlässt sie Bleioxyd, während Sauerstoff entweicht. Man betrachtet die Mennige gewöhnlich als PbO, Pb^2O^3. Dient als Farbe.

Bleisesquioxyd, Pb^2O^3. Fällt aus der Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge durch ein unterchlorigsaures Salz als rothbrauner Niederschlag. Verhält sich gegen Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und beim Erhitzen wie Mennige.

Bleibioxyd (Bleisuperoxyd), PbO^2, wird aus dem Sesquioxyd oder aus Mennige durch Salpetersäure erhalten. Braunschwarz; giebt mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, beim Erhitzen Bleioxyd und Sauerstoff, und verwandelt sich in dem Anhydrid der schwefligen Säure unter Erhitzung in weisses schwefelsaures Blei.

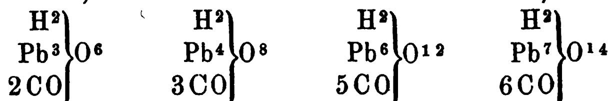
Schwefelblei.

Der Bleiglanz ist Bleisulfuret, PbS; künstlich durch Zusammenschmelzen von Blei und Schwefel darstellbar; krystallisirt in regulären Formen und hat ein V. G. = 7,5. Durch Fällung von Bleiauflösungen mit Schwefelwasserstoff fällt amorphes schwarzes Schwefelblei nieder. Die Verbindung schmilzt schwerer als das Metall.

Bleisalze.

Salpetersaures Blei, PbN^2O^6, durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure, bildet farblose oder weisse reguläre Krystalle, die in Wasser etwas schwer löslich sind. Giebt beim Erhitzen Bleioxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff.

Kohlensaures Blei. Im Mineralreich findet man das normale Salz $PbCO^3 = \left.\begin{matrix} Pb \\ CO \end{matrix}\right\} O^2$ als Weissbleierz in weissen glänzenden zweigliedrigen Krystallen. Kohlensaures Natron giebt in Bleiauflösungen einen weissen Niederschlag, dessen Zusammensetzung je nach der Temperatur und Verdünnung sich ändert, der aber stets ein basisches Salz ist,



$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ Pb^3 \\ 2CO \end{matrix}\right\} O^6 \qquad \left.\begin{matrix} H^2 \\ Pb^4 \\ 3CO \end{matrix}\right\} O^8 \qquad \left.\begin{matrix} H^2 \\ Pb^6 \\ 5CO \end{matrix}\right\} O^{12} \qquad \left.\begin{matrix} H^2 \\ Pb^7 \\ 6CO \end{matrix}\right\} O^{14}$$

Mit dem Namen Bleiweiss bezeichnet man ein Gemenge dieser basischen Carbonate, in welchem gewöhnlich das zuerst angeführte vorherrscht. Man stellt es durch Einleiten von Kohlensäure in die Auflösung von basisch essigsaurem Blei

(durch Kochen von Essigsäure mit überschüssiger Bleiglätte) dar. Ist so viel gefällt, dass die Flüssigkeit nicht mehr basisch (alkalisch) reagirt, so fällt sich bei weiterem Einleiten von Kohlensäure das unter dem Mikroskop krystallisirt erscheinende normale Carbonat.

Die ältere (holländische) Methode der Bleiweissbereitung besteht darin, dass man Bleiplatten in Töpfe steckt, die etwas Essig enthalten, sie bedeckt und mit Lohe oder Mist umhüllt längere Zeit stehen lässt. Es scheint, dass hierbei die Bildung von basisch essigsaurem Blei der des Bleiweisses vorangeht. Das Bleiweiss, eine vielgebrauchte weisse Anstrichfarbe, wird in den billigeren Sorten mit feingemahlenem Schwerspath, auch mit Kreide versetzt.

Schwefelsaures Blei, $PbSO^4$, kommt als Bleivitriol vor, und fällt aus Bleiauflösungen durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze in Form eines weissen Pulvers. Es ist selbst in Säuren kaum auflöslich und in der Hitze unzersetzbar.

Unter den Mineralien finden sich mehrere Schwefelsalze des Blei's, insbesondere Schwefelantimonblei, welches einen Bestandtheil des Bournonits bildet (S. 173).

Bleilegirungen.

Zinnblei. Das Zinn wird häufig mit Blei legirt verarbeitet. Das Schnellloth der Klempner besteht ebenfalls aus Zinn und Blei. Schmilzt man beide zusammen, so erstarrt beim Abkühlen die Mischung $PbSn^3$ bei 187° in der übrigen noch flüchtigen Masse. Als Rose'sches Metall bezeichnet man ein Gemisch aus 1 Th. Zinn. 1 Th. Blei und 2 Th. Wismuth, welches schon bei 94°, also unterhalb des Kochpunkts vom Wasser, schmilzt. Man bedient sich seiner oder ähnlicher leichtflüssiger Legirungen zur Herstellung von Abgüssen und Formen für den Holzschnitt, Kattundruck u. s. w. Das Letternmetall der Schriftgiesser besteht aus Antimon und Blei.

Thallium.

At. = Tl = 408.

Findet sich in sehr kleiner Menge in manchen Schwefelkiesen, und geht beim Rösten oder Verbrennen derselben in den Flugstaub oder in den Schlamm der Schwefelsäurekammern über. Ausserdem in Salzsoolen Nauheim).

Das Thallium ist weiss, sehr weich, hat ein V. G. = 11,8, schmilzt schon bei 290°, verflüchtigt sich beim Glühen und färbt blaue Flammen grün. An der Luft bedeckt es sich fast so rasch wie die Alkalimetalle mit einer weissen Hydroxydschicht, ebenso unter Wasser, Alkohol etc., und lässt sich am besten in concentrirter Glycerinlösung aufbewahren. Es wird von Salpetersäure und Schwefelsäure, kaum aber von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Durch Verbrennen des Thalliums entsteht braunes Thalliumoxyd, $Tl O$, welches sich in Wasser zu einer alkalischen und ätzenden Flüssigkeit auflöst. Aus dieser Auflösung scheidet sich beim Verdunsten die Basis der Salze, Thalliumhydroxyd = $H^2 Tl O^2$, als gelber krystallinischer Körper ab, welcher aus der Luft Kohlensäure anzieht.

Die Thalliumoxydsalze besitzen ein hohes V. G., sind isomorph mit den Kalisalzen, z. B. das Sulfat, $Tl S O^4$, das Nitrat, $Tl N^2 O^6$, das löslichste von allen. Chlorwasserstoffsäure fällt aus ihnen schwerlösliches Thalliumchlorid, $Tl Cl^2$, welches dem Chlorblei höchst ähnlich ist*). Zink scheidet aus den Lösungen dieser Salze krystallisirtes Thallium ab.

Aus der Auflösung des Metalls in Königswasser erhält man gelbe Blättchen von Thalliumtrichlorid, $Tl Cl^3$, welches schwer löslich ist. Vermischt man seine Lösung mit Kalilauge, so schlägt sich ein brauner Körper nieder, welcher vielleicht $H^2 Tl O^4$ ist, während Thalliumchlorid aufgelöst bleibt. Durch Verbrennen von Thallium in Chlor entsteht ein weisses Hexachlorid, $Tl Cl^6$, dem ein schwarzes Oxyd, $Tl O^3$, entspricht.

Die Thalliumsalze sind giftig.

Das Thallium wurde 1862 gleichzeitig von Crookes und Lamy entdeckt, und ist noch sehr selten.

Kadmium.

At. = Cd = 112.
1 Mol. = 1 At.
2 Vol. = 1 At. = 1 Mol.

Der Greenockit, ein sehr seltenes Mineral, ist Schwefelkadmium. Die sehr häufige Zinkblende (Schwefelzink) enthält oft Schwefelkadmium, und der Zinkspath (kohlensaures Zink) enthält kohlensaures Kadmium. Daher gewinnt man das Kadmium gemeinschaftlich mit dem Zink, und da es flüchtiger als dieses ist, so ist das zuerst destillirende Zink am reichsten an Kadmium. Ein solches Zink löst man in einer

*) Das Jodid ist gelb, gleich dem Jodblei. Gegen Platinchlorid verhalten sich die Thalliumsalze wie die des Kaliums und Ammoniums.

Säure auf, fällt das Kadmium durch Schwefelwasserstoff, verwandelt das Schwefelkadmium in Oxyd und reducirt dies durch Kohle oder Wasserstoff.

Das Kadmium ist zinnweiss, weich und geschmeidig; es krystallisirt in regulären Formen und hat ein V. G. = $8,_6$. Es ist leichter schmelzbar und flüchtiger als Zink*). Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu braunem Oxyd. Es löst sich in den Säuren leicht auf.

Alkalien geben in den Auflösungen der Kadmiumsalze einen weissen Niederschlag von Kadmiumhydroxyd, H^2CdO^2, der Basis der Salze, welcher durch Erhitzen in Wasser und das schon erwähnte braune Kadmiumoxyd, CdO, zerfällt; dieses krystallisirt in regulären Formen, hat ein V. G. = $8,_1$, lässt sich auch durch Erhitzen des kohlensauren oder salpetersauren Kadmiums erhalten, und ist unschmelzbar und feuerbeständig.

Kadmiumchlorid, $CdCl^2$, ist schmelzbar, flüchtig und leicht löslich. Schwefelsaures Kadmium krystallisirt als $3CdSO^4 + 8$ aq. Kohlensaures Kadmium, als Niederschlag erhalten, ist $CdCO^3$.

Schwefelkadmium, CdS. Das natürliche ist der gleich dem Zinnober sechsgliedrig krystallisirte Greenockit. Im amorphen Zustande erhält man die Verbindung durch Zersetzung der Kadmiumsalze mit Schwefelwasserstoff als schön gelben Niederschlag, als Malerfarbe brauchbar. Es wird durch Schmelzen für sich oder mit Alkali und Schwefel in den krystallisirten Zustand übergeführt, und hat dann ein V. G. = $4,_6$.

Das Kadmium ist gleichfalls ein zweiwerthiges Element.

Kadmiumlegirungen. Sie sind sehr leichtflüssig; ein Schnellloth aus Blei, Zinn und Kadmium ist sehr zähe, lässt sich gut hämmern und walzen, und ein Rose'sches Metall (S. 178), mit Kadmium versetzt, schmilzt schon bei 70°.

---

*) Der Kadmiumdampf hat ein V. G. = 56, mithin sind, gleichwie beim Quecksilber, 2 Vol. = 1 At.

Zink.

At. = Zn = 65.

Findet sich als Zinkoxyd (Rothzinkerz), als Schwefelzink (Zinkblende), als kohlensaures Zink (Zinkspath und Zinkblüthe), und als kieselsaures Zink (Kieselzinkerz).

Das meiste Zink wird aus dem Zinkspath (Galmei) gewonnen, welcher gebrannt und dadurch in Zinkoxyd verwandelt wird, worauf man ihn mit Kohlenklein mengt und in feuerfesten thönernen Retorten (Muffeln) oder Röhren glüht. Das reducirte Zink verflüchtigt sich, und das durch Abkühlung verdichtete flüssige Metall wird in Vorlagen gesammelt. Man schmilzt es in eisernen Kesseln, giesst es in Platten und walzt diese zu Blech.

Das Zink krystallisirt sechsgliedrig, hat körnigen oder blättrigen Bruch und bläulichweisse Farbe. Es ist etwas spröde, bei 100 — 150° geschmeidig, bei 200° wieder sehr spröde. Es hat ein V. G. = $7{,}0$ — $7{,}15$, je nachdem es in starker oder mässiger Hitze geschmolzen war; gewalztes wiegt bis $7{,}2$. Es schmilzt noch vor dem Glühen bei etwa 400°, und verwandelt sich in stärkerer Hitze in Dampf. An der Luft bedeckt es sich mit einer grauen Haut von kohlensaurem Zink; erhitzt, verbrennt es mit blauweisser Flamme zu Zinkoxyd. In Säuren löst es sich leicht auf.

Zinkoxyd und Zinkhydroxyd.

Alkalien bilden in Zinkauflösungen einen weissen Niederschlag, Zinkhydroxyd, die Basis der Zinksalze, H^2ZnO^2. Durch Erhitzen zerfällt derselbe in Wasser und Zinkoxyd, ZnO, welches beim Verbrennen von Zink oder beim Glühen von kohlensaurem Zink gleichfalls zurückbleibt. Weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelbes Pulver. Krystallisirtes Zinkoxyd bildet sich bei Hüttenprocessen (Zinkofenbruch) und findet sich als Rothzinkerz. Zinkoxyd ist unschmelzbar und feuerbeständig, und wird in starker Hitze von Wasserstoff und von Kohlenoxyd reducirt.

Es wird in neuerer Zeit durch Verbrennen von Zinkdämpfen dargestellt, als Zinkweiss in den Handel gebracht, und anstatt des Bleiweisses als weisse Anstrichfarbe benutzt.

Schwefelzink.

Die Zinkblende ist Schwefelzink, ZnS. Sie krystallisirt regulär, hat eine gelbe, braune oder schwarze Farbe und enthält dann Schwefeleisen in isomorpher Beimischung. Schwefel und Zink verbinden sich direkt nicht gut. Schwefelwasserstoff fällt aus Zinksalzen weisses amorphes Schwefelzink.

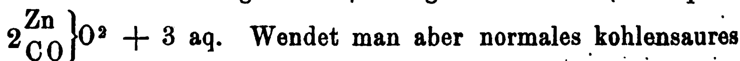
Zinksalze.

Das Zink ist ein zweiwerthiges Element, und seine Salze sind in der Regel isomorph mit denen des Mangans, Eisens, Nickels, Kobalts und Magnesiums.

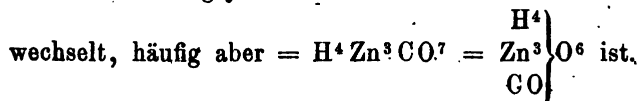
Chlorzink, $ZnCl^2$, ist schmelzbar und flüchtig.

Schwefelsaures Zink, durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure, krystallisirt als $ZnSO^4 + 7$ aq. in zweigliedrigen Formen. Es wird im Grossen durch Rösten und Auslaugen von Zinkblende gewonnen und als Zinkvitriol (weisser Vitriol), der aber oft eisen- und kupferhaltig ist, für Arzneizwecke und bei der Bereitung von Firnissen gebraucht. In starker Glühhitze zersetzt sich das Salz in Zinkoxyd, schweflige Säure und Sauerstoff.

Kohlensaures Zink. Der Zinkspath oder Galmei ist das normale Carbonat $ZnCO^3$. Durch Fällung von schwefelsaurem Zink mit Kalibicarbonat erhält man einen krystallinischen wasserhaltigen Niederschlag $= 2ZnCO^3 + 3$ aq. =



$2\left.\begin{matrix}Zn\\CO\end{matrix}\right\}O^2 + 3$ aq. Wendet man aber normales kohlensaures Alkali an, so ist der Niederschlag ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung je nach der Concentration und Temperatur



wechselt, häufig aber $= H^4Zn^3CO^7 = \left.\begin{matrix}H^4\\Zn^3\\CO\end{matrix}\right\}O^6$ ist.

Zinklegirungen.

Die wichtigsten sind die aus Kupfer und Zink bestehenden, das Messing, welches 70 p. C. Kupfer, und der Rothguss, welcher 85 p. C. Kupfer enthält, wiewohl dies Verhältniss beider Metalle je nach der Anwendung abgeändert wird.

Gruppe des Eisens.

Eisen.

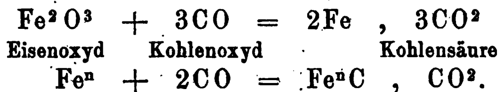
At. = Fe = 56.

Das Eisen ist unter allen Metallen das verbreitetste, es findet sich oxydirt und geschwefelt. Metallisches Eisen kommt nur als Meteoreisen auf die Oberfläche der Erde.

Zur Gewinnung dieses wichtigen Metalls dienen blos die oxydirten Verbindungen des Mineralreichs (Eisenerze). Diese sind: Magneteisen (Eisenoxydoxydul), Eisenglanz und Rotheisenstein (Eisenoxyd), Brauneisenstein (Eisenhydroxyd) und Spatheisenstein (kohlensaures Eisenoxydul).

Die Gewinnung des Eisens aus diesen Erzen ist eine indirekte, denn ihre Verschmelzung liefert Kohleneisen (Roheisen), aus welchem durch einen besonderen oxydirenden Schmelzprocess das metallische Eisen (Stabeisen) hervorgeht.

Die Eisenerze brechen theils in Quarz (Kieselsäure), theils in Kalkstein (kohlensaurem Kalk). Jene werden mit Kalkstein, diese mit Quarz oder anderen kieselsäurehaltigen Zuschlägen gemengt (beschickt), Erze beider Art werden direkt gemischt (gattirt), und die Beschickung wird in Schachtöfen mit Gebläse (Hohöfen) in der Art verschmolzen, dass man durch die obere Oeffnung (Gicht) abwechselnde Portionen der Beschickung und des Brennmaterials (Holzkohle, Koak, Steinkohle) einträgt. Durch die reducirenden glühenden Gase (Kohlenoxyd insbesondere) wird das Eisenoxyd reducirt, das Eisen aber sofort mit Kohlenstoff verbunden.



$$Fe^2O^3 + 3CO = 2Fe , 3CO^2$$

Eisenoxyd — Kohlenoxyd — Kohlensäure

$$Fe^n + 2CO = Fe^nC , CO^2.$$

Während das Kohleneisen (Roheisen) schmilzt, verbinden sich Kieselsäure und Kalk zu der gleichfalls flüssigen Hohofenschlacke, einem Kalksilikat, welche das Roheisen bedeckt. Dieses lässt man von Zeit zu Zeit aus dem Ofen in Sandformen fliessen, in denen es erstarrt.

Ausser Kohlenstoff (bis 5 p. C.) enthält das Roheisen kleine Mengen Silicium, selbst Phosphor, welche durch Reduktion von etwas Kieselsäure und Phosphorsäure der Be-

schickung entstanden sind, so wie häufig Mangan, welches in den Eisenerzen verbreitet ist.

Aus leichtschmelzbaren Erzen (Braun- und Spatheisenstein) und bei Holzkohlen, überhaupt unter Umständen, wo die Temperatur im Hohofen nicht zu hoch ist, entsteht weisses Roheisen; aus strengflüssigen Erzen erbläst man dagegen, namentlich bei Koaks, graues Roheisen. Jenes ist in seiner vollkommensten Form, dem Spiegeleisen, silberweiss, grossblättrig, äusserst hart und spröde; es löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf, ohne dass Kohlenstoff sich abscheidet; das Wasserstoffgas ist mit dem Dampfe eines eigenthümlich riechenden Kohlenwasserstoffs gemengt. Im weissen Roheisen ist der Kohlenstoff ganz und gar an das Eisen gebunden. Graues Roheisen hat eine mehr oder weniger dunkle Farbe, ist blättrig oder körnig, viel weniger hart, selbst etwas geschmeidig, und daher allein für Gusswaaren tauglich (Gusseisen), während das weisse zur Gewinnung von Stabeisen und Rohstahl dient. Beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure verhält es sich wie das weisse, lässt aber schwarze Blättchen von Graphit zurück, welche der Masse des Kohleneisens eingemengt waren; das graue Roheisen ist also ein Gemenge von kohlenstoffärmerem weissem Roheisen mit Graphit.

In Folge des Siliciumgehalts hinterlässt das Roheisen beim Auflösen Leukon (S. 130), während etwas Kieselsäure in die Auflösung geht. Der Phosphor verwandelt sich in Phosphorsäure. Die sehr kleine Menge Schwefel, welche in manchem Roheisen vorkommt, entweicht als Schwefelwasserstoff. Auch Kupfer und Arsen finden sich oft vor.

Das Roheisen schmilzt in starker Rothglühhitze; das graue wird bei schneller Abkühlung weiss, hart und spröde. An der Luft geglüht, verliert es in Folge von Oxydation Kohlenstoff und wird stahl- oder stabeisenartig.

Die Umwandlung des weissen Roheisens in Stabeisen erfolgt entweder durch Umschmelzen mit Holzkohlen und mit Hülfe des Gebläses in einem Heerd (Frischheerd, Frischfeuer), das Frischen des Eisens, oder in einem mit Steinkohlen gefeuerten Flammofen (Puddelofen), das Puddeln. In beiden Fällen oxydirt der atmosphärische Sauerstoff einen Theil Eisen, Kohlenstoff und Silicium, es entsteht kieselsaures

Eisenoxydul (Frisch- und Puddlingschlacke) und der Ueberschuss des oxydirten Eisens (Oxydoxydul) zersetzt sich mit dem Rest des Kohlen- und Siliciumeisens, so dass das Eisen zuletzt in Stabeisen übergeht, wobei es seinen flüssigen Zustand verliert, und knetbare, teigige Massen (Luppen) bildet, welche unter dem Hammer ausgereckt werden.

Das Stabeisen enthält noch alle Bestandtheile des Roheisens, jedoch nur in sehr kleiner Menge (Kohlenstoff 0,01 — 0,5 p. C.). Es ist grauweiss, glänzend, spaltbar nach den Flächen des Würfels, sehr zähe und geschmeidig, und in geschmiedeten oder gewalzten Massen von sehniger und hakiger Textur. Jene Eigenschaften und seine Festigkeit bedingen seine vielfache Anwendung, allein schon kleine Mengen Schwefel machen es rothbrüchig, etwas grössere von Phosphor kaltbrüchig. Es ist in der Weissglühhitze (Schweisshitze) weich, lässt sich schweissen (getrennte Massen vereinigen sich unter dem Hammer), aber nicht schmelzen. Sein V. G. ist 7,8, in feinstem Draht noch etwas grösser (graues Roheisen = 7,0, weisses = 7,6 im Durchschnitt).

Stahl. Wenn das Eisen mehr Kohlenstoff enthält als das Stabeisen (mehr als $\frac{2}{3}$ p. C.) und weniger als das Roheisen (weniger als etwa 2 p. C.), so hat es die Eigenschaft, durch Glühen und schnelles Abkühlen sich härten zu lassen und heisst dann Stahl. Der Stahl ist hellgrau, sehr feinkörnig, lässt sich schmieden und schweissen, und übertrifft an Festigkeit alle anderen Eisenarten. Er läuft, nachdem er gehärtet wordeu, beim Erhitzen mit Farben an (das Anlassen des Stahls), und man bedient sich dieses Mittels, um die Sprödigkeit des gehärteten zu vermindern. Seiner Natur nach lässt er sich auf zweierlei Art darstellen: 1. indem man dem Roheisen (welches weisses sein muss) einen Theil Kohlenstoff entzieht, was in Heerden (Rohstahlfeuer) oder in Puddelöfen (für Puddelstahl) oder in retortenartigen Gefässen geschieht, in welchen das flüssige Roheisen von Luft durchströmt wird (Bessemermethode); oder 2. indem man Stabeisen in grobem Kohlenpulver glüht (Cementstahl), wobei es aus den glühenden kohlenstoffhaltigen Gasen Kohlenstoff aufnimmt. Auch durch Zusammenschmelzen von Roh- und Stabeisen entsteht Stahl. Der Stahl schmilzt leichter als Stabeisen; man

schmilzt ihn (Gussstahl), um eine in allen Theilen homogene Masse zu erhalten.

Reines Eisen erhält man durch Erhitzen von Eisenoxyd in Wasserstoff; es bildet ein schwarzes oder graues, zuweilen pyrophorisches Pulver.

Das Eisen rostet an der Luft, d. h. es verwandelt sich durch die Einwirkung von Sauerstoff, Wasser und Kohlensäure in kohlensaures Eisenoxydul, welches aber seinerseits in Eisenhydroxyd übergeht.*) In der Weissglühhitze verbrennt es zu Oxydoxydul (Hammerschlag). Glühendes Eisen zersetzt das Wasser (S. 30). Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure als Chlorür, in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure als monatomes Sulfat oder Nitrat (Eisenoxydulsalze) mit grünlicher Farbe, in Königswasser als Chlorid, in concentrirter Salpetersäure als diatomes Nitrat (Eisenoxydsalz) mit rother oder gelber Farbe auf.

Aus dem früheren ist bekannt, dass die Atome von Quecksilber und von Kupfer zweiwerthig sind, d. h. sich mit 2 At. eines einwerthigen Elements (Cl) oder mit 1 At. eines zweiwerthigen (O, S) verbinden, dass aber auch 2 At. Quecksilber oder Kupfer sich vereinigen können zu einer Gruppe, Ħg = Hg^2 oder Ȼu = Cu^2, welche, da 2 V. E. gebunden sind, gleichfalls zweiwerthig ist. Wir haben beide Klassen von Verbindungen als monatome und diatome bezeichnet.

Das Eisenatom (Fe = 56) ist zweiwerthig, d. h. es verbindet sich mit zwei At. eines einwerthigen Elements, z. B. Cl^2 zu $FeCl^2$ = Eisenchlorür, oder mit 1 At. eines zweiwerthigen, z. B. mit O zu FeO = Eisenoxydul, oder mit S zu FeS = Eisensulfuret. Allein es giebt auch Eisenverbindungen, in deren Mol. stets 2 At. Eisen (Fe^2 = Ꞙe = 112) eingehen, und diese Gruppe von 2 Eisenatomen ist sechswerthig, d. h. sie verbindet sich z. B. mit 6 At. Chlor zu ꞘeCl^6 = Eisenchlorid, oder mit 3 At. Sauerstoff zu ꞘeO^3 = Eisenoxyd.

Man erklärt diese Erscheinung durch die Annahme, das einfache Eisenatom sei eigentlich vierwerthig, wiewohl

*) Letzteres (der Eisenrost) absorbirt aus der Luft etwas Ammoniak.

nur selten die vier V. E. gebunden seien, wie z. B. im Bisulfuret, FeS^2. In der Regel verhalte sich das At. zweiwerthig, und 2 V. E. seien gleichsam unbefriedigt oder latent. Die betreffenden Verbindungen würden demnach ungesättigte sein. Wenn nun 2 Eisenatome sich gruppiren, so müssen durch Bindung je einer V. E. sechs derselben disponibel sein.

Hiernach giebt es, wie beim Kupfer und Quecksilber, zwei Reihen von Verbindungen des Eisens: 1. solche, welche im Molekül 1 At. Eisen enthalten, monatome Eisenverbindungen oder Eisenoxydulverbindungen; und 2. solche, welche im Molekül 2 At. Eisen enthalten, diatome oder Eisenoxydverbindungen. Und um auszudrücken, dass die Gruppe von 2 At. Eisen in letzteren sich wie ein Doppelatom verhält, schreibt man Fe (= 112) anstatt Fe^2.

Anmerkung. Die Verbindungen des Eisens erinnern in vieler Beziehung an die des Chroms. Ihre niederen Oxyde, FeO und CrO, sind sehr schwer darstellbar, weil sie, gleich den ihnen entsprechenden Salzen, sich höher oxydiren. Eisenoxyd und Chromoxyd sind isomorph, ebenso die Salze, welche diesen Oxyden entsprechen. Im Chromchlorid und den Chromoxydsalzen wurde Cr = 52 als dreiwerthig angenommen, jenes als Trichlorid $CrCl^3$, die Basis dieser als H^3CrO^3 bezeichnet.

Da nun aber 1 Mol. Eisenchlorid = Fe^2Cl^6 ist, und die Gruppe Fe^2 als sechswerthig betrachtet wird, so kann auch für das Chrom derselbe Schluss gelten. Alsdann ist 1 Mol. Chromchlorid = $CrCl^6$; 2 At. Chrom = Cr = 104 bilden in den Chromoxydverbindungen eine sechswerthige Gruppe; die Basis der Salze, das Hydroxyd, ist H^6CrO^6, hexahydrisch. Auch das Chromatom mag ursprünglich vierwerthig sein, wenngleich es im Chlorür etc. zweiwerthig erscheint.

Chloreisen.

Eisenchlorür, $FeCl^2$, durch Glühen von Eisen in Chlorwasserstoffgas, ist weiss, schmelzbar und flüchtig. Löst man Eisen in Chlorwasserstoffsäure auf, so krystallisirt $FeCl^2 + 4$ aq mit grüner Farbe.

Eisenchlorid, $FeCl^6$, entsteht beim Erhitzen von Eisen in Chlor als flüchtige braune metallglänzende Blättchen. Es zerfliesst an der Luft. Sein V. G. in Gasform ist = 162,5 (11,23 gegen Luft); also

1 Doppelat. Eisen = Fe = 112
6 At. Chlor = Cl^6 = 213
= 1 Mol. Eisenchlorid = 325 = 2 Vol. Dampf.

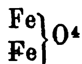
Eisenchloriddämpfe entwickeln sich aus glühenden Laven (Vesuv) oft in grosser Menge, und bilden durch Zersetzung mit dem Wasserdampf der Luft Chlorwasserstoffsäure und Eisenoxyd, welches dabei krystallisirt (Eisenglanz) und die Oberfläche und die Höhlungen der Lava bedeckt. Auch künstlich kann man diese Bildung des Eisenglanzes nachahmen. Aus der Lösung in Wasser erhält man, gleichwie aus der gelbrothen Auflösung von Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure, rothe Krystalle = $FeCl^6 + 12$ aq.

Oxyde und Hydroxyde des Eisens.

Eisenoxydul, FeO. Beim Glühen vom Eisenoxyd in Kohlenoxyd entsteht zuerst Eisen, dann Kohleneisen (S 183); wendet man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure an, so entsteht schwarzes Eisenoxydul. Eisenoxyd wird durch Wasserstoff in der Hitze zu Metall; in einem Gemenge gleicher Vol. Wasserstoff und Wasserdampf reducirt es sich jedoch zu Oxydul.

Eisenoxydulsalze geben mit Alkalien einen weissen Niederschlag, Eisenhydroxydul, H^2FeO^2, die Basis der monatomen oder Oxydulsalze. Dieser Körper zieht an der Luft schnell Sauerstoff an und verwandelt sich in braunes Eisenhydroxyd.

Eisenoxydoxydul, Fe^3O^4, ist das natürliche Magneteisenerz, welches in regulären Formen krystallisirt, schwarz von Farbe ist, ein V. G. = 5,1 hat, und stets beim Verbrennen des Eisens und bei seiner Oxydation in der Glühhitze durch Wasserdämpfe entsteht. Es lässt sich auch durch Glühen von Eisenchlorür mit kohlensaurem Natron und Ausziehen des entstandenen Chlornatriums mit Wasser erhalten. Es ist als



$$\left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}O^4$$

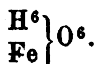
zu betrachten.

Fällt man die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch Ammoniak, so entsteht ein schwarzer, auch unter Wasser magnetischer Niederschlag, wie es scheint = $3Fe^3O^4 + 2$ aq.

Der Hammerschlag ist = $Fe^8O^9 = \left.\begin{matrix}Fe^6\\Fe\end{matrix}\right\}O^9$.

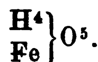
Eisenoxyd, FeO^3, die wichtigste Oxydationsstufe des Eisens, kommt als Eisenglanz in Formen des sechsgliedrigen Systems krystallisirt vor, welche denen des Chromoxyds und der Thonerde (Korund) gleich sind. Es bildet sich durch Glühen von Oxydoxydul oder von oxalsaurem Eisenoxydul an der Luft, oder von Eisenvitriol mit Kochsalz und Ausziehen mit Wasser. Im Grossen stellt man ein unreines Eisenoxyd durch Eindampfen der Mutterlaugen von Eisenvitriol und Glühen des aus basisch schwefelsaurem Eisenoxyd bestehenden Rückstandes unter dem Namen Englischroth oder Caput mortuum, Colcothar dar. Das krystallisirte ist schwarz, giebt aber ein braunrothes Pulver, das amorphe ist braun oder roth; das V. G. des ersteren ist = 5,25. Es löst sich in Säuren schwer und mit gelbrother Farbe auf.

Alkalien schlagen aus solchen Auflösungen, gleichwie aus denen der Eisenoxydsalze überhaupt, Eisenhydroxyd, d. h. die Basis der diatomen oder Eisenoxydsalze als braunen gelatinösen Körper nieder,



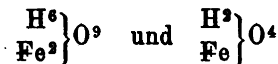
$$\left.\begin{matrix} H^6 \\ Fe \end{matrix}\right\} O^6.$$

Bei 100° entweicht 1 Mol. Wasser, und es bleibt



$$\left.\begin{matrix} H^4 \\ Fe \end{matrix}\right\} O^5.$$

In der Natur kommen zwei ähnliche Verbindungen vor,



$$\left.\begin{matrix} H^6 \\ Fe^2 \end{matrix}\right\} O^9 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} H^2 \\ Fe \end{matrix}\right\} O^4$$

Brauneisenstein — Göthit

das erstere $= 2H^6FeO^6 - 3H^2O$, letzteres $= H^6FeO^6 - 2H^2O$. Beide, besonders das erstere, sind wichtige Eisenerze. Geglüht, hinterlassen alle reines Eisenoxyd.

Eisensäure. Vertheilt man Eisenhydroxyd in Kalilauge und leitet Chlor hindurch, oder glüht man Eisenfeile mit Salpeter und laugt mit Wasser aus, so erhält man eine rothe Auflösung von eisensaurem Kali, dessen Säure sich nicht isoliren lässt, weil sie beim Freiwerden in Hydroxyd und Sauerstoff zerfällt. Aus der Menge beider hat sich ergeben, dass sie einem Anhydrid FeO^3 entsprechen würde.

Schwefeleisen.

Beide Elemente vereinigen sich leicht, wenn man z. B. auf glühendes Eisen Schwefel wirft. Die hierbei freiwerdende Wärme bringt die Verbindung zum Schmelzen. Auch durch starkes Glühen von Eisenoxyd mit überschüssigem Schwefel entsteht Schwefeleisen. Dies ist das Eisensulfuret, FeS, eine krystallinische broncefarbige Masse, deren V. G. = 4,8 ist; es unterscheidet sich von den übrigen Schwefelungsstufen dadurch, dass es in Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöslich ist, wobei sich Eisenchlorür bildet und reines Schwefelwasserstoffgas frei wird. Das Eisensulfuret findet sich nur in isomorpher Mischung mit anderen Sulfureten, kommt aber in manchem Meteoreisen auch für sich vor. Es ist in der Glühhitze und in Wasserstoff beständig.

Magnetkies heisst ein braunes, sechsgliedrig krystallisirtes Schwefeleisen, V. G. = 4,6, welches = Fe^8S^9 ist, in Wasserstoff $\frac{1}{9}$ seines Schwefels verliert, auch beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure denselben hinterlässt. Er ist als $\left.\begin{matrix}Fe^6\\ Fe\end{matrix}\right\}S^9$ zu betrachten. Dieselbe Verbindung entsteht bei mässigem Glühen von Bisulfuret (Schwefelkies).

Eisensesquisulfuret, FeS^3, entsteht bei gelindem Erhitzen von feinzertheiltem Eisen oder von Sulfuret mit Schwefel. Es ist ein gelbgraues Pulver. Erhitzt man Eisenoxyd in Schwefelwasserstoff, ohne zu glühen, so entsteht ein Oxysulfuret, $Fe^4\left\{\begin{matrix}S^9\\ O^3\end{matrix}\right.$.

Eisenbisulfuret, FeS^2. Es giebt zwei sehr häufige Mineralien, welche diese Verbindung sind: der gelbe regulär krystallisirte Schwefelkies, V. G. = 5,1 und der gelbgraue zweigliedrige Markasit (Speerkies), V. G. = 4,9. Das Bisulfuret ist also dimorph. In Wasserstoff verwandeln sich beide in Sulfuret, durch Glühen in Fe^8S^9. Beide sind in Chlorwasserstoffsäure kaum auflöslich. Sie kommen feinzertheilt in vielen Gesteinen, in Thonen, Stein- und Braunkohlen vor, oxydiren sich oft sehr leicht an der Luft, und dienen daher zur Darstellung von Eisenvitriol.

Stickstoffeisen.

Erhitzt man feinzertheiltes Eisen oder Eisenchlorür in Ammoniak, so entsteht silberweisses sprödes Stickstoffeisen, Fe^2N, welches in höherer Temperatur, selbst im Ammoniak, in seine Bestandtheile zerfällt. In Schwefelsäure aufgelöst, bildet es schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Ammoniak.

Phosphoreisen.

Beide Elemente verbinden sich direkt, allein es giebt mehrere Phosphorete, die fast sämmtlich grau, hart, spröde, schmelzbar und in Säuren schwer löslich sind. Phosphoreisen ist in fast jedem Roheisen enthalten.

Kohlenstoffeisen.

Feste Verbindungen kennt man nicht; die Menge des Kohlenstoffs im Roheisen u. s. w. ist ebenso veränderlich wie die des Siliciums etc., so dass Roheisen und Stahl als isomorphe Mischungen von Eisen mit jenen beiden anzusehen sind.

Eisensalze.

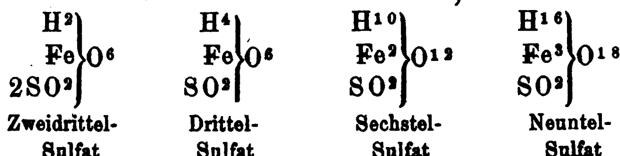
Die monatomen Eisensalze (Oxydulsalze) gehören der dihydrischen Basis $\left.\begin{matrix}H^2\\Fe\end{matrix}\right\}O^2$ an, die diatomen (Oxydsalze) der hexahydrischen Basis $\left.\begin{matrix}H^6\\Fe\end{matrix}\right\}O^6$. Die Bildung und Constitution dieser letzteren ist die der Aluminiumsalze (s. diese).

Schwefelsaures Eisenoxydul, $FeSO^4$, wird durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure, im Grossen durch Auslaugen verwitterten Schwefelkieses (S. 190) dargestellt, krystallisirt mit 7 aq in blaugrünen zwei- und eingliedrigen Formen und heisst Eisenvitriol (grüner Vitriol). Ist in Wasser leicht löslich, verliert in der Wärme das Krystallwasser und wird weiss. In fester Form gleichwie in Lösung geht er an der Luft in gelbes basisches Eisenoxydsulfat über. Er giebt, wie alle Eisensalze, mit Gerbsäure und Gallussäure einen blauschwarzen Niederschlag, das Pigment der Tinte. Ausserdem dient er in der Färberei. Der käufliche enthält

oft die Sulfate von Kupfer oder Zink in isomorpher Beimischung, weil der Schwefelkies mit Kupferkies und Zinkblende gemengt war.

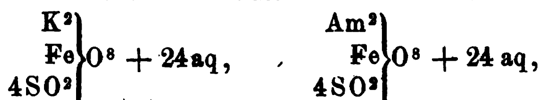
Schwefelsaures Eisenoxyd. Das normale Sulfat findet sich als Coquimbit in sechsgliedrigen Krystallen von weisser Farbe, lösst sich leicht in Wasser auf und ist $\left.\begin{matrix}Fe\\3SO^2\end{matrix}\right\}O^6$ + 9 aq.

Die farblose oder gelbliche Auflösung reagirt stark sauer, wird beim Erhitzen dunkelroth, und setzt beim Kochen einen hellbraunen Niederschlag von basischem (Neuntel-) Sulfat ab. Man kennt mehrere dieser basischen Salze, z. B.



Die meisten sind braun oder gelb, in Wasser unlöslich. Das Zweidrittelsulfat entsteht durch die Oxydation von $FeSO^4$.

Durch Vermischen des normalen Sulfats mit den Sulfaten von Kali oder Ammoniak erhält man Eisenalaun.



welcher in farblosen, gelblichen oder violeten regulären Oktaedern krystallisirt, und mit Chromalaun (S. 141) und Thonerdealaun isomorph ist.

Kohlensaures Eisenoxydul, $FeCO^3$, ist der Spatheisenstein, in welchem jedoch stets die Manganverbindung $MnCO^3$ isomorph beigemischt ist. Er krystallisirt in gelblichen Rhomboedern, isomorph mit dem Kalkspath $CaCO^3$, und lässt sich auch künstlich darstellen. Der weisse amorphe Niederschlag aber, welchen kohlensaures Alkali in Eisenoxydulsalzen hervorbringt, verwandelt sich an der Luft schnell in braunes Hydroxyd.

Mangan.

At. = Mn = 55.

Kommt fast nur in oxydirter Form vor als Braunit, Manganit, Hausmannit und Pyrolusit.

Das Metall erhält man durch heftiges Glühen des Oxydoxyduls mit einer unzureichenden Menge reiner Kohle in einem Kalktiegel. Röthlichgrau, sehr hart und spröde, V. G. = 8,0, höchst strengflüssig. Es oxydirt sich an der Luft und zersetzt das Wasser, wobei es in schwarzes Oxyd übergeht.

Oxyde, Basen und Säuren des Mangans.

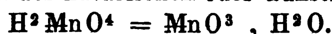
Das Mangan hat fünf Oxydationsstufen, in welchen sich der Sauerstoff = 2 : 3 : 4 : 6 : 7 verhält. Die beiden niedrigsten, das Oxydul und das Oxyd, sind Anhydride von Basen; das dritte, Mangansuperoxyd (Bioxyd), noch mehr aber die beiden höchsten, Mangansäure und Uebermangansäure, sind Anhydride von Säuren.

Von der Werthigkeit des Mangans gilt das beim Eisen Gesagte. Eigentlich vierwerthig, erscheint es im Chlorür und den monatomen Verbindungen (Manganoxydul-Verbindungen) zweiwerthig; in den diatomen (Manganoxyd-Verbindungen), in welchen die Atomgruppe Mn^2 = Mn enthalten ist, sechswerthig. Im Superoxyd (Bioxyd), MnO^2, und dem entsprechenden Bisulfuret, MnS^2, tritt es vierwerthig auf.

Manganoxydul, MnO, stellt man durch Glühen eines der höheren Oxyde in Wasserstoff dar. Grünes Pulver, vom V. G. = 5,1, welches sich an der Luft erhält, wenn es in möglichst hoher Temperatur dargestellt war; im anderen Fall ist es blasser, und verwandelt sich an der Luft (öfters plötzlich unter Verglimmen) in braunes Oxyd.

Das **Hydroxydul**, die Basis der monatomen oder Manganoxydulsalze, H^2MnO^2, findet sich als seltenes Mineral (Pyrochroit) in krystallinisch blättrigen Massen. Durch Fällung von Manganoxydulsalzen mittelst Alkalien erhält man es amorph als weissen Niederschlag, der jedoch an der Luft sehr schnell braun wird, indem er sich in das Hydroxyd H^2MnO^4 verwandelt.

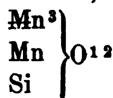
Manganoxyd, $Mn^2O^3 = \text{Mn}O^3$, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen des natürlichen oder künstlichen Hydroxyds.



$$H^2\text{Mn}O^4 = \text{Mn}O^3 \, , \, H^2O.$$

Schwarzes Pulver, V. G. = 4,32; giebt mit Chlorwasserstoffsäure eine braune Auflösung von Manganchlorid, $\text{Mn}Cl^6$, welche jedoch stets Chlor entwickelt, und in der Wärme zuletzt zu Chlorür, $MnCl^2$, wird.

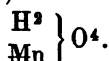
Unter den Manganerzen ist der **Braunit**, das härteste, in Quadratoktaedern krystallisirt,



$$\left.\begin{matrix}\text{Mn}^3\\ Mn\\ Si\end{matrix}\right\}O^{12}$$

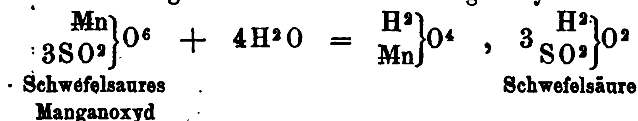
d. h. er entspricht 4 Mol. Manganoxyd, in welchen 1 Doppelatom Mangan (6 V. E.) durch ein einfaches Atom (2 V. E.) und durch 1 At. Silicium (4 V. E. ersetzt ist.

Ein anderes, zweigliedrig krystallisirtes Manganerz, der **Manganit** (V. G. = 4,33), ist das Hydroxyd,



$$\left.\begin{matrix}H^2\\ \text{Mn}\end{matrix}\right\}O^4.$$

Erst jenseits 200° zersetzt es sich in das Anhydrid und 1 Mol. Wasser. Künstlich erhält man dieselbe Verbindung durch Behandlung von schwefelsaurem Manganoxyd mit Wasser.



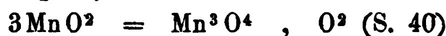
$$\underset{\text{Schwefelsaures Manganoxyd}}{\left.\begin{matrix}\text{Mn}\\ 3SO^2\end{matrix}\right\}O^6} + 4H^2O = \left.\begin{matrix}H^2\\ \text{Mn}\end{matrix}\right\}O^4 \, , \, 3\underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}H^2\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Das Salz zersetzt sich also unter Abscheidung der Basis.*)

Manganoxydoxydul, Mn^3O^4, ist das einzige Oxyd des Mangans, welches in der Glühhitze unveränderlich ist. Es entsteht ebensowohl durch Glühen der höheren Oxyde,



$$\underset{\text{Manganoxyd}}{3Mn^2O^3} = 2Mn^3O^4 \, , \, O$$



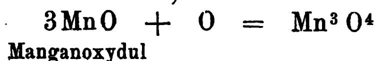
$$\underset{\text{Manganbioxyd}}{3MnO^2} = Mn^3O^4 \, , \, O^2 \text{ (S. 40)}$$

welche Sauerstoff verlieren, als auch durch Glühen des Oxy-

---

*) Die Basis ist eigentlich das Hydroxyd $\left.\begin{matrix}H^6\\ \text{Mn}\end{matrix}\right\}O^6$; allein man kennt bis jetzt nur dasjenige, welches aus ihm durch Austreten von 2 Mol. Wasser hervorgeht.

duls (auch des kohlensauren, salpetersauren, oxalsauren Manganoxyduls) bei Luftzutritt,



$$\underset{\text{Manganoxydul}}{3MnO} + O = Mn^3O^4$$

Braunes oder braunrothes Pulver, V. G. = 4,72. Auch diese Verbindung findet sich in der Natur, viergliedrig krystallisirt, vom V. G. = 4,85, als Hausmannit, schwarz, jedoch ein braunes Pulver gebend. Sie muss, gleich dem Eisenoxydoxydul, als

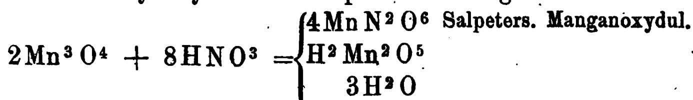


$$\left.\begin{matrix} Mn \\ Mn \end{matrix}\right\} O^4$$

betrachtet werden, worin Mn zweiwerthig, Mn sechswerthig ist.

Manganbioxyd (Mangansuperoxyd), MnO^2, bildet das wichtigste Manganerz, den Pyrolusit, in grauen oder schwarzen zweigliedrigen Krystallen oder strahligen Massen, welche ein schwarzes Pulver geben, und deren V. G. = 5,0 ist.

Versetzt man eine Manganoxydulauflösung mit Chlor oder unterchlorigsaurenSalzen, so entsteht ein schwarzer Niederschlag $H^2Mn^2O^5$, und dieselbe Verbindung scheidet sich ab, wenn das Oxydoxydul mit Salpetersäure digerirt wird.



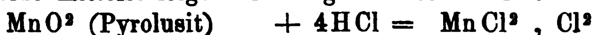
$$2Mn^3O^4 + 8HNO^3 = \begin{cases} 4MnN^2O^6 \text{ Salpeters. Manganoxydul.} \\ H^2Mn^2O^5 \\ 3H^2O \end{cases}$$

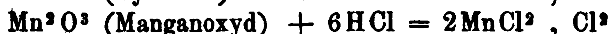
Ein anderes ähnliches Hydroxyd, H^2MnO^3, entsteht bei der Zersetzung von Mangan- und Uebermangansäure. In diesen Verbindungen ist das Mangan vierwerthig.

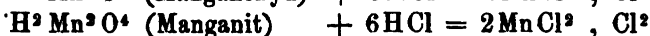
Das Manganbioxyd giebt beim Erhitzen mit Schwefelsäure Sauerstoff und schwefelsaures Manganoxydul (S. 40).

Die bergmännisch gewonnenen Manganerze kommen als Braunstein in den Handel, der zur Chlorbereitung (für den Chlorkalk), bei der Darstellung und zum Färben des Glases u. s. w. gebraucht wird. Der Werth des Braunsteins ist derjenigen Menge Sauerstoff proportional, die er mehr enthält als das Manganoxydul, oder, was dasselbe sagen will, der Chlormenge, die er mit Chlorwasserstoffsäure liefert. Der beste Braunstein ist also Pyrolusit, weil dieser als Manganbioxyd das Maximum von Sauerstoff oder Chlor giebt.

Nun erhält man 1 Mol. Chlor aus 1 Mol. der einzelnen Manganerze mittelst folgender Mengen Chlorwasserstoffsäure.


MnO^2 (Pyrolusit) $+ 4HCl = MnCl^2, Cl^2$


Mn^2O^3 (Manganoxyd) $+ 6HCl = 2MnCl^2, Cl^2$


$H^2Mn^2O^4$ (Manganit) $+ 6HCl = 2MnCl^2, Cl^2$


Mn^3O^4 (Hausmannit) $+ 8HCl = 3MnCl^2, Cl^2$

d. h. zur Gewinnung von $2Cl = 71$ Gth. sind erforderlich

87 Gth.	MnO^2	und	146 Gth.	HCl
158 „	Mn^2O^3	„	219 „	„
176 „	$H^2Mn^2O^4$	„	219 „	„
229 „	Mn^3O^4	„	292 „	„

woraus sich das Werthverhältniss der einzelnen in jeder anderen Form leicht berechnen lässt.

Die Prüfung des künstlichen Braunsteins geschieht massanalytisch, indem eine gewogene Menge mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und das Chlor in Jodkaliumauflösung geleitet wird. Das freigewordene Jodaequivalent bestimmt man durch eine Auflösung von schwefliger Säure.

Mangansäuren. Glüht man Manganbioxyd mit Salpeter oder mit Kaliumhydroxyd bei Luftzutritt, so erhält man eine grünschwarze Masse, welche in Wasser eine tiefgrüne Auflösung von mangansaurem Kali, K^2MnO^4, und beim Abdampfen dieses Salz in dunkelgrünen Krystallen liefert, welche mit denen des schwefelsauren Kalis K^2SO^4 isomorph sind. Mittelst salpetersauren Baryts erhält man grünen mangansauren Baryt, $BaMnO^4$; aber weder die Mangansäure H^2MnO^4,*) noch ihr Anhydrid, MnO^3, lassen sich darstellen, weil die genannten und ebenso alle übrigen mangansauren Salze bei Behandlung mit stärkeren Säuren sich so zersetzen, dass Uebermangansäure und das vorher erwähnte Hydroxyd H^2MnO^3 erhalten werden.


$3H^2MnO^4 = H^2MnO^3, 2HMnO^4, H^2O$
Mangansäure — Uebermangansäure

In Folge dieser Zersetzung wird die grüne Flüssigkeit intensiv roth, und das Hydroxyd setzt sich in braunen Flokken ab.

---

*) Die Säure ist dihydrisch, $\left.\begin{matrix}H^2\\MnO^2\end{matrix}\right\}O^2$, enthält also ein zweiwerthiges Radikal MnO^2.

Dieselbe Zersetzung aber erfährt die grüne Auflösung des mangansauren Kalis schon beim Verdünnen mit Wasser; sie wird roth.



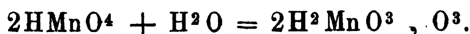
$$3K^2MnO^4 + 3H^2O = H^2MnO^3 , 2KMnO^4 , 4HKO$$

Mangansaures Kali — Uebermangansaures Kali — Kaliumhydroxyd

Wegen dieses Farbenwechsels nannte man das grünschwarze mangansaure Kali früher mineralisches Chamäleon.

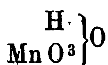
Uebermangansaures Kali, $KMnO^4$, stellt man direkt durch schwaches Glühen von Manganbioxyd mit Kaliumhydroxyd und chlorsaurem Kali dar. Die rothe Masse giebt eine höchst intensive violetrothe Auflösung, aus welcher das Salz beim Abdampfen in fast schwarzen Krystallen von violettem Schimmer anschiesst. Ihre Form ist die des überchlorsauren Kalis, $KClO^4$; sie bedürfen 16 Th. Wasser zur Lösung, während fast alle übrigen Salze der Säure löslicher sind. Mit brennbaren Körpern detoniren sie beim Erhitzen oder Reiben.

Aus übermangansaurem Baryt, $BaMn^2O^8$, stellt man durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die rothe Auflösung der freien Uebermangansäure, $HMnO^4$, dar, die indess beim Erwärmen in das Hydroxyd H^2MnO^3 und Sauerstoff zerfällt.



$$2HMnO^4 + H^2O = 2H^2MnO^3 , O^3.$$

Die Uebermangansäure ist eine monohydrische Säure, deren typische Formel



$$\left.\begin{matrix} H \\ MnO^3 \end{matrix}\right\} O$$

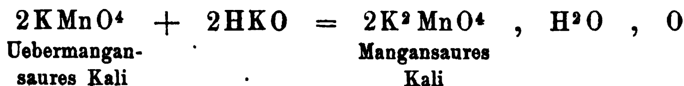
geschrieben werden muss, die das einwerthige leicht zersetzbare Radikal MnO^3 enthält. Sie selbst und ihre Salze oxydiren sehr viele unorganische und organische Verbindungen, z. B. die niederen Metalloxyde und die entsprechenden Salze, Untersalpetersäure, salpetrige Säure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff. Mit Chlorwasserstoffsäure geben sie Chlor. Mit Wasserstoffsuperoxyd reduciren sie sich gegenseitig unter Entwicklung von inaktivem Sauerstoff und Bildung von Manganoxydul.



$$2HMnO^4 + 5H^2O^2 = 2MnO , 6H^2O , 5O^2.$$

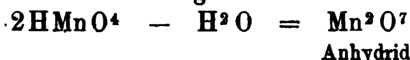
Vermischt man die Auflösung von übermangansaurem

Kali mit Kaliumhydroxyd, so wird sie grün; es entsteht mangansaures Kali und Sauerstoff wird frei.



$$2KMnO^4 + 2HKO = 2K^2MnO^4 , H^2O , O$$

Trägt man in Schwefelsäure, welche durch eine Kältemischung abgekühlt ist, übermangansaures Kali, so sondert sich zu unterst eine schwere dunkelrothe Flüssigkeit ab, das Anhydrid der Uebermangansäure.



$$2HMnO^4 - H^2O = Mn^2O^7$$

welches sich schon über 0°, bei 65° aber mit Explosion zersetzt, und dies auch mit brennbaren Körpern thut.

Das übermangansaure Kali dient in der analytischen Chemie sowie für medicinische Zwecke.

Schwefelmangan.

Ein seltenes Mineral, Manganblende, ist Mangansulfuret, MnS, welches auch durch Glühen von Manganbioxyd mit überschüssigem Schwefel als grünes Pulver erhalten wird (S. 62).

Schlägt man eine Manganoxydullösung mit einem Schwefelalkali nieder, so entsteht ein röthlicher Niederschlag von amorphem Sulfuret. — Auch das Bisulfuret, MnS^2, findet sich als Hauerit in schwarzen regulären Oktaedern.

Mangansalze.

Die monatomen oder Manganoxydulsalze haben eine blassrothe Farbe, auch ihre concentrirten Lösungen zeigen dieselbe.

Manganchlorür, $MnCl^2$, durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in Chlorwasserstoffsäure, oder durch Erhitzen von Manganbioxyd mit letzterer dargestellt, krystallisirt mit 4aq, und zerfliesst an feuchter Luft.

Schwefelsaures Manganoxydul, $MnSO^4$, erhält man durch Erhitzen des Bioxyds mit Schwefelsäure, oder durch Glühen desselben mit Eisenvitriol und Ausziehen mit Wasser, wobei Eisenoxyd zurückbleibt. Es krystallisirt mit 7 aq in der Form des Eisenvitriols, mit 5 aq in der des Kupfervitriols, und verträgt mässige Glühhitze ohne Zersetzung.

Kohlensaures Manganoxydul. Das normale Salz, $MnCO^3$, findet sich als Manganspath, selten jedoch rein, meist in isomorpher Mischung mit den Carbonaten von Kalk, Magnesia und Eisen. Der weisse Niederschlag, welchen kohlensaure Alkalien in Manganoxydulsalzen geben, ist ein basisches Salz, und meistens $= H^2 Mn^6 C^5 O^{17}$, d. h. er entspricht 6 Mol. der Basis $H^2 MnO^2$, worin $\frac{5}{6}$ des Wasserstoffs durch das zweiwerthige Kohlensäureradikal CO vertreten sind,



$$\left.\begin{matrix} H^{12} \\ Mn^6 \end{matrix}\right\} O^{12} \qquad \left.\begin{matrix} H^2 \\ Mn^6 \\ 5CO \end{matrix}\right\} O^{12}$$

und ist einem der basischen Bleicarbonate (S. 177) ganz gleich.

Von den diatomen Mangansalzen (sogenannten Manganoxydsalzen) sind sehr wenige bekannt, weil sie entweder schon vom Wasser zersetzt werden, oder in der Wärme sich zu monatomen (Oxydul-) Salzen reduciren.

Manganchlorid, $MnCl^6$, ist in der braunen Auflösung von Manganoxyd MnO^3 oder dem entsprechenden Hydroxyd H^2MnO^4 in kalter Chlorwasserstoffsäure enthalten. Seine Auflösung zerfällt beim Verdünnen unter Abscheidung des letztgenannten, beim Stehen oder Erwärmen aber in freies Chlor und Chlorür,



$$MnCl^6 = 2MnCl^2, Cl^2.$$

Erhitzt man das dem Bioxyd entsprechende Hydroxyd $H^2 Mn^2 O^5$ (S. 195) mit Schwefelsäure bis 140°, so verwandelt es sich unter Entwicklung von Sauerstoff in festes dunkelgrünes schwefelsaures Manganoxyd, $\left.\begin{matrix} Mn \\ 3SO^2 \end{matrix}\right\} O^6$, welches mit Wasser freie Schwefelsäure und Manganhydroxyd H^2MnO^4 bildet (S. 194).

Phosphorsaures Manganoxyd, durch Schmelzen von Manganoxyd mit Phosphorsäure, giebt in Wasser eine haltbare rothe Auflösung.

Kobalt.

At. = Co = 59. (60?)

Findet sich in Verbindung mit Arsen im Speiskobalt,

mit Schwefel und Arsen im Glanzkobalt und in einigen anderen Erzen. Alle Kobalterze enthalten Nickel, gleichwie alle Nickelerze Kobalt enthalten.

Glüht man oxalsaures Kobalt im Kalktiegel mittelst des Sauerstoffgebläses, so erhält man graues geschmolzenes, hartes aber dehnbares metallisches Kobalt, dessen Festigkeit grösser als die der übrigen Metalle zu sein scheint. Es lässt sich gut poliren, hat ein V. G. = 8,5 (das aus Kobaltoxyden durch Wasserstoff reducirte graue pulverige Metall wiegt bis 9,5) und nimmt Magnetismus an. Es schmilzt erst in sehr starker Hitze. In Säuren löst es sich mit rother Farbe auf, was ein Hauptkennzeichen für seine Salze ist.

Chlorkobalt, $CoCl^2$, entsteht durch Verbrennen des Metalls in Chlor, oder durch Glühen in Chlorwasserstoffgas. Blaues krystallisirbares Salz, welches sich in Wasser mit rother Farbe auflöst, weil sich $CoCl^2 + 6aq$ bildet, welches in rothen Krystallen anschiesst. Seine rothe Auflösung wird durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder blau, weil sich das wasserfreie Salz dadurch wieder bildet.

Schwefelsaures Kobalt, $CoSO^4$, krystallisirt mit 7aq in braunrothen zwei- und eingliedrigen Krystallen von der Form des Eisenvitriols.

Erhitzt man die Auflösung eines Kobaltsalzes mit überschüssigem Kaliumhydroxyd, so entsteht ein blassrother Niederschlag von Kobalthydroxyd, H^2CoO^2, der Basis der Kobaltsalze.

Durch Erhitzen bei Luftabschluss zerfällt diese Basis in Wasser und Kobaltoxyd, CoO, ein graues Pulver, welches durch Wasserstoff oder Kohle in der Hitze zu Metall reducirt wird.

Wird Kobalt oder Kobaltoxyd (oder das Hydroxyd, kohlensaures oder oxalsaures Kobalt) bei Luftzutritt geglüht, so entsteht schwarzes $Co^3O^4 = \left.\begin{matrix}Co\\ Co\end{matrix}\right\}O^4$, Kobaltoxydoxydul genannt; durch Erhitzen des Chlorids mit Salmiak erhält man es in grauen, sehr harten, in Säuren kaum auflöslichen Oktaedern. Diese Verbindung, deren V. G. = 6,0 ist, ist dem Magneteisen und dem Manganoxydoxydul analog, und löst sich, gleich dem letzteren, in Chlorwasserstoffsäure unter

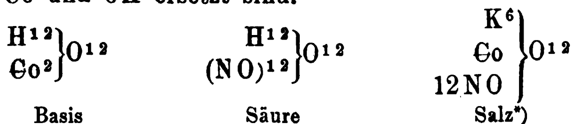
Chlorentwicklung zu $CoCl^2$ auf. Durch Zersetzung von Kobaltammoniumsalzen bildet sich ein braunschwarzes $H^6Co^3O^7 = \left.\begin{matrix}H^6\\Co\\Ɵo\end{matrix}\right\}O^7$.

Beim Vermischen einer Kobaltauflösung mit unterchlorigsaurem Salz (oder durch Einleiten von Chlor) und Kaliumhydroxyd bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Dikobalthydroxyd, $H^6Co^2O^6$, aus welchem bei 100° 1 Mol. Wasser austritt. Jener ist die Basis der diatomen Kobalt- (oder Sesquioxyd-) Salze, in welchen Co^2 = Ɵo ebenso sechswerthig ist, wie Fe oder Mn.


$\left.\begin{matrix}H^6\\Ɵo\end{matrix}\right\}O^6$ $\left.\begin{matrix}H^4\\Ɵo\end{matrix}\right\}O^5$

Dikobalthydroxyd Bei 100°.

Bei stärkerem Erhitzen können noch 2 Mol. Wasser austreten, so dass das entsprechende Anhydrid, Kobaltsesquioxyd, $ƟoO^3$, zurückbleiben würde. Allein hierbei wird dies selbst unter Sauerstoffentwicklung zu Co^3O^4 reducirt. Man stellt das Sesquioxyd durch gelindes Glühen von salpetersaurem Kobalt dar. Es löst sich, gleichwie das entsprechende Hydroxyd in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung, in Schwefel- und Salpetersäure unter Sauerstoffentwicklung zu monatomen Kobaltsalzen auf. Dennoch giebt es einige diatome Kobaltsalze, z. B. das essigsaure, dessen Lösung braun ist, besonders aber ein Doppelsalz, salpetrigsaures Kobaltsesquioxyd-Kali (Kalium-Dikobaltnitrit), welches als gelber Niederschlag sich bildet, wenn eine Kobaltauflösung mit salpetrigsaurem Kali und etwas Salpetersäure vermischt wird. Es kann als 12 Mol. Basis betrachtet werden, in welchen Ɵo durch 6 At. Kalium, und der Wasserstoff (12H) durch das einwerthige Salpetrigsäureradikal NO ersetzt sind, oder als 12 Mol. salpetrige Säure HNO^2, worin die 12H durch Ɵo und 6K ersetzt sind.


$\left.\begin{matrix}H^{12}\\Ɵo^2\end{matrix}\right\}O^{12}$ $\left.\begin{matrix}H^{12}\\(NO)^{12}\end{matrix}\right\}O^{12}$ $\left.\begin{matrix}K^6\\Ɵo\\12NO\end{matrix}\right\}O^{12}$

Basis Säure Salz*)

*) Das eigenthümliche Verhalten des Salzes macht seine Constitution noch zweifelhaft.

Da dieses Salz sehr schwerlöslich ist, und Nickel kein ähnliches bildet, so giebt es das beste Mittel der Scheidung beider Metalle ab.

Kobaltsäure. Bei längerem Schmelzen eines der erwähnten Kobaltoxyde mit Aetzkali oder Salpeter bildet sich eine schwarze krystallisirte Kaliverbindung, die man für ein kobaltsaures Kali hält, deren Zusammensetzung jedoch noch zweifelhaft ist.

Schwefelkobalt. Kobalt und Schwefel schmelzen in der Hitze zu graugelbem Sulfuret, CoS, zusammen; aus Kobaltauflösungen fällen Schwefelalkalien die Verbindung amorph mit schwarzer Farbe. Durch Glühen von Kobaltoxyd mit Schwefel und kohlensaurem Kali entsteht graues Sesquisulfuret, Co^2S^3; ist die Temperatur nicht so hoch, so bildet sich schwarzes pulveriges Bisulfuret, CoS^2.

Kobalterze und ihre Verarbeitung. Die Legirungen von Kobalt und Arsen sind sehr zahlreich, von Co^2As bis $CoAs^3$; hierher gehören die Mineralien, welche Speiskobalt genannt werden, regulär krystallisirt sind, und isomorphe Mischungen von Arsenkobalt, Arsennickel und Arseneisen in sehr wechselnden Verhältnissen bilden, den Formeln R^2As^3, RAs^2, RAs^3 entsprechend. Dagegen hat der Kobaltglanz (Glanzkobalt), ein röthlichweisses Mineral von der Form des Schwefelkieses, stets die Zusammensetzung $CoAsS$, wiewohl auch er nie frei von Eisen und Nickel ist. Aus den reinsten Erzen bereitet man durch Rösten ein schwarzes Kobaltoxyd (im Wesentlichen Co^3O^4), welches zur Darstellung blauer Farben auf Porzellan, Steingut und anderen Thonwaaren, für blaue Gläser und Emaillen dient. Schon sehr geringe Mengen Kobaltoxyd färben Glasflüsse intensiv blau, so dass sie mittelst des Löthrohrs immer leicht zu finden sind. Früher mehr als jetzt, wo es durch das Ultramarin verdrängt ist, war ein blaues Kobaltglas, die Smalte, viel im Gebrauch, namentlich zum Bläuen von Zeugen, Papier u. s. w., weniger als Anstrichfarbe, da es bei künstlicher Beleuchtung schmutzig violet erscheint. Es wird auf besonderen Hütten (Blaufarbenwerken) aus gerösteten Kobalterzen mit Quarzpulver und Potasche geschmolzen; das blaue Glas wird fein gemahlen und geschlämmt. Auch mit Thonerde giebt Kobaltoxyd ein schönes Blau.

Das metallische Kobalt stellte Brandt 1733 dar, die Smalte ist jedoch weit länger bekannt.

Nickel.

At. = Ni = 58.

Kommt in denselben Verbindungen wie Kobalt, und in der Regel kobalthaltig vor, und ist ein nie fehlender Bestandtheil des Meteoreisens.

Von der Darstellung und den Eigenschaften des Metalls gilt das beim Kobalt Gesagte. Das V. G. des geschmolzenen ist = 8,8, das des pulverigen, durch Wasserstoff aus dem Oxyd reducirten = 9,2. In Säuren löst es sich mit grüner Farbe auf, ein Kennzeichen für seine Salze.

Chlornickel, $NiCl^2$, ein direkt darstellbares, gelbes, flüchtiges Chlorid, in Wasser eine grüne Lösung bildend. Diese erhält man einfach aus Nickel oder Nickeloxyd und Chlorwasserstoffsäure; sie giebt beim Verdampfen grüne zwei- und eingliedrige Krystalle, $NiCl^2 + 6aq$, von der Form des Kobaltsalzes

Schwefelsaures Nickel, $NiSO^4$, krystallisirt bei 15—20° mit 7aq in grünen zweigliedrigen Krystallen, isomorph mit dem Bittersalz ($MgSO^4 + 7$ aq), bei 30—40° mit 6aq in viergliedrigen, und bei 60—70° mit demselben Wassergehalt in zwei- und eingliedrigen Formen*).

Kalilauge fällt aus den Nickelsalzen einen grünen Körper, Nickelhydroxyd, die Basis der Salze, H^2NiO^2, welches beim Erhitzen in Wasser und das Anhydrid, Nickeloxyd, NiO, zerfällt. Auch durch Glühen von kohlensaurem oder salpetersaurem Nickel wird dasselbe erhalten. Grüngraues Pulver, bei gewissen Kupferhüttenprozessen in regulären Oktaedern erscheinend, deren V. G. = 5,74 ist, und die in Säuren unauflöslich sind. Von Wasserstoff und von Kohlenoxyd wird es leicht reducirt.

Wird Nickeloxyd oder kohlensaures Nickel in Luft oder Sauerstoff gelinde geglüht, so bildet sich schwarzes Nickel-

---

*) Auch die entsprechenden Salze von Kobalt und Zink existiren in derselben Form.

sesquioxyd, Ni^2O^3 oder NiO^3, welches in starker Hitze zu Oxyd wird, und mit Chlorwasserstoffsäure Chlor und Chlornickel, $NiCl^2$, liefert.

Nickelhydroxyd wird durch Chlor oder unterchlorigsaure Salze in ein schwarzes Dihydroxyd, $H^6Ni^2O^6$ oder H^6NiO^6 verwandelt, welches dem Sesquioxyd entspricht, aber beim Erhitzen in Wasser, Sauerstoff und Nickeloxyd zerfällt. Obwohl das Nickel in diese Verbindungen gleich wie das Kobalt in die entsprechenden als sechswerthiges Doppelatom eingeht, so kennt man doch bis jetzt kein diatomes Nickelsalz.

Schwefelnickel. Nickelsulfuret, NiS, kommt in feinen gelben sechsgliedrigen Krystallen als Haarkies vor und lässt sich auch in der Glühhitze aus seinen Bestandtheilen darstellen. Schwefelalkalien schlagen aus Nickelauflösungen schwarzes amorphes Schwefelnickel nieder. Glüht man schwefelsaures Nickel in Wasserstoff, so entsteht ein Halbsulfuret Ni^2S. Glüht man aber Nickeloxyd mit kohlensaurem Kali und Schwefel, so bildet sich ein Bisulfuret, NiS^2. Ausserdem findet sich als Kobaltnickelkies ein regulär krystallisirtes Erz, welches aus Ni^3S^4 und Co^3S^4 besteht.

Nickelerze und Legirungen. Aus Nickelerzen und nickelhaltigen Hüttenprodukten stellt man im Grossen entweder metallisches Nickel oder eine Legirung mit Kupfer dar und verwendet beide für das jetzt vielgebrauchte Neusilber, welches aus Kupfer, Nickel und Zink besteht. Die Nickelerze sind Arsennickel, nämlich Rothnickelkies, NiAs, und Weissnickelkies, $NiAs^2$, so wie ferner Nickelglanz, NiAsS und NiSbAs. Die Hüttenprodukte bestehen vorzugsweise aus der sogenannten Speise, einer Arsenlegirung von Nickel (Kobalt, Eisen, Kupfer, Blei, Wismuth), welche beim Verschmelzen von Blei-Kupfer-Silbererzen und bei der Smaltefabrikation sich bildet, und R^5As^2, R^2As, R^3As^2 etc. ist. Häufig wird sie durch Umschmelzen mit Zuschlägen concentrirt. Aus nickelhaltigen Kupfer- und Schwefelkiesen bringt man einen Rohstein aus, concentrirt denselben in ähnlicher Art und verbläst ihn in einem Gaarheerd zu Kupfernickel. In Schweden wird nickelhaltiger Magnetkies zu gleichem Zwecke verhüttet. Aus solchen Rohprodukten wird jetzt im Grossen auf nassem Wege Nickel gewonnen, und kommt in

Form von Würfeln in den Handel, enthält aber in der Regel etwas Kobalt, Eisen, Kupfer, selbst Arsen.

Das Neusilber enthält die drei Metalle in verschiedenen Verhältnissen, je nach dem Zweck seiner Anwendung (für Löffel z. B. mischt man Kupfer, Zink und Nickel in dem Verhältniss von 6 : 3 : 1 oder 12 : 5 : 3). In der Schweiz prägt man Scheidemünzen aus einer Legirung der drei Metalle.

Cronstedt wies 1751 das Nickel als besonderes Metall nach.

Uran.

At. = U = 120.

Ein seltenes Metall, als Oxydoxydul (Pechblende) vorkommend.

Durch Erhitzen von Uranchlorür mit Natrium unter einer Decke von Chlornatrium erhält man es in geschmolzenen Kugeln, grauweiss, hart, spröde, vom V. G. = 18,4.

Uranchlorür, UCl^2. Leitet man über ein Gemenge von Uranoxydul und Kohle in der Glühhitze Chlor, so sublimirt sich das Chlorür in grünschwarzen regulären Oktaedern, die zerfliesslich sind und sich in Wasser unter Erhitzung zu einer grünen Flüssigkeit auflösen. Dampft man dieselbe mit Schwefelsäure ein, so scheiden sich grüne zweigliedrige Krystalle von schwefelsaurem Uranoxydul, $USO^4 + 4$ aq, ab. Alkalien fällen aus diesen grünen Salzen die Basis, Uranhydroxydul, wahrscheinlich H^2UO^2, einen braunen Körper, der jedoch durch Oxydation an der Luft in gelbes Hydroxyd übergeht. Das ihm entsprechende Anhydrid, Uranoxydul, UO, entsteht durch Erhitzen von Uranoxydoxydul, O^3O^4, in Wasserstoff. Es ist schwarz, hat ein V. G. = 10,15, löst sich sehr schwer in Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure, wird aber von Salpetersäure unter Oxydation schnell zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst, welche salpetersaures Uranoxyd enthält.

Salpetersaures Uranoxyd, $UNO^4 + 3$aq, bildet schön gelbe ins Grünliche ziehende zweigliedrige Krystalle von saurer Reaktion, leicht löslich in Wasser. Schwefelsaures Uranoxyd, $U^2SO^6 + 3$ aq, bildet kleine gelbe Krystalle, wogegen die Doppelsalze schwefelsaures Uranoxyd-Kali, $KUSO^5 + 2$ aq und schwefelsaures Uranoxyd-Ammoniak, $AmUSO^5 + 2$ aq, schwer löslich sind.

Erhitzt man die Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd mit starkem Alkohol, so scheidet sich ein fester gelber Körper ab, Uranhydroxyd = H^3UO^3, die Basis der Uranoxydsalze, welcher bei 300° in das Anhydrid. Uranoxyd, U^2O^3, und Wasser zerfällt. Jenes ist ein ziegelrothes Pulver, welches beim Glühen Sauerstoff verliert und Uranoxydoxydul, U^3O^4, hinterlässt.

Kalilauge giebt in Uranoxydsalzen einen gelben Niederschlag, Uranoxydkali, $K^2U^4O^7$, Ammoniak einen ähnlichen, Uranoxydammoniak,

$H^8N^2U^4O^7$, welcher beim Glühen Wasser, Ammoniak, Stickstoff entwickelt, und Uranoxydoxydul hinterlässt.

Uranoxydoxydul, U^3O^4, ein dunkelgrünes Pulver, V. G. = 7,3, kaum löslich in Chlorwasserstoffsäure, wenig in Schwefelsäure, leicht in Salpetersäure mit gelber Farbe als salpetersaures Uranoxyd. Wird durch Wasserstoff zu Oxydul reducirt, und findet sich, jedoch meist im unreinen Zustande, als Pechblende (Uranpecherz).

Aus Uranoxydul und Chlor entsteht gelbes zerfliessliches UOCl, welches mit Chlorkalium $KUOCl^2 + 2aq$ bildet.

Die eigenthümliche Zusammensetzung der Uranoxydsalze hat die Annahme hervorgerufen, dass sie nicht Uran als solches, sondern ein Radikal Uranyl, UO, enthalten, welches einwerthig ist. Dann ist

das Chlorid	das Nitrat	das Sulfat	die Basis
$(UO).Cl$	$\left.\begin{matrix}(UO)\\ NO^2\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(UO)^2\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}H\\ (UO)\end{matrix}\right\}O$,

letztere ist monohydrisch, ihr Anhydrid, das Uranoxyd, ist $(UO)^2O$, das Oxydoxydul $(UO)^3O$, das Uranoxydkali $\left.\begin{matrix}K^2\\ 4(UO)\end{matrix}\right\}O^3$ etc.

Dies Radikal reiht sich an die Radikale der Chromsäure, der Mangan- und Uebermangansäure, CrO^2, MnO^2 und MnO^3 an.

Uranoxydoxydul wird als schöne schwarze Farbe für Porzellan, als grüne für Glas, Uranoxydnatron (Urangelb) als gelbe Farbe für gleiche Zwecke benutzt.

Klaproth entdeckte das Uran 1789.

Aluminium.

At. = Al = 27,3.

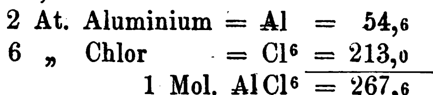
Kommt als Thonerde, Aluminiumoxyd, in ausserordentlicher Menge in den verschiedensten Mineralien vor.

Man erhält es durch Erhitzen von Chloraluminium mit Natrium unter einer Decke von Chlornatrium, oder aus Kryolith (S. 37) in ähnlicher Art. Fast silberweiss, stark glänzend und klingend, sehr geschmeidig (daher zu sehr dünnen Blättchen zu schlagen), V. G. = 2,7; oxydirt sich sehr langsam an der Luft, schmilzt in der Glühhitze (ungefähr so leicht wie Silber), verbrennt in feinen Blättchen in einer Flamme mit Funkensprühen und intensivem Licht und löst sich schwer in verdünnter Schwefelsäure und in Salpetersäure, leicht in Chlorwasserstoffsäure und auch in Kalilauge auf.

Vom Aluminium kennt man keine monatome Verbindun-

gen; das Mol. enthält immer 2 At. Aluminium, Al^2 = Al, und dieser Atomcomplex ist sechswerthig, gleich Fe und Mn. Man könnte ihn als ein Atom = 54,6 betrachten, wenn nicht die specif. Wärme dagegen spräche.

Chloraluminium, $AlCl^6$. Man glüht ein Gemenge von Thonerde, AlO^3 und Kohle in Chlor. Das Chlorid sublimirt als weisse krystallinische Masse, die leicht schmelzbar und flüchtig ist. Sein V. G. in Dampfform ist = 133,8 (9,529 gegen Luft).



2 At.	Aluminium	= Al	=	54,6
6 „	Chlor	= Cl^6	=	213,0
	1 Mol.	$AlCl^6$	=	267,6

= 2 Vol. Dampf. Es hat also die Zusammensetzung des ihm vielfach ähnlichen Eisenchlorids $FeCl^6$ (S. 187).

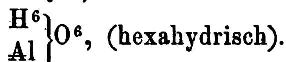
Mit Wasser zersetzt es sich unter Erhitzung; beim Abdampfen entweicht Chlorwasserstoffsäure, und Thonerde bleibt zurück.

Aehnliche Eigenschaften haben Brom- und Jodaluminium.

Fluoraluminium, $AlFl^6$, ist krystallisirbar und in starker Hitze flüchtig. Es kommt im Kryolith und Topas vor (S. 37).

Oxyd und Hydroxyde des Aluminiums.

Versetzt man die Auflösung von Aluminium in einer Säure oder die Auflösung eines Thonerdesalzes mit einem Alkali, so schlägt sich ein weisser gelatinöser Körper nieder, Aluminiumhydroxyd, die Basis der Salze,



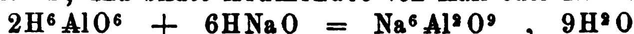
$$\left.\begin{matrix} H^6 \\ Al \end{matrix}\right\} O^6, \text{ (hexahydrisch).}$$

Nach dem Trocknen bildet es ein weisses Pulver. Es kommt als Hydrargillit krystallisirt vor und kann in dieser Form erhalten werden, wenn man seine Auflösung in Kalilauge stehen oder an der Luft Kohlensäure anziehen lässt. Beim Erhitzen über 200° fängt es an sich zu zersetzen, aber erst durch Glühen zerfällt es vollständig in Wasser und das Anhydrid, Thonerde, AlO^3. Ein anderes Hydroxyd ist der Diaspor, $\left.\begin{matrix} H^2 \\ Al \end{matrix}\right\} O^4$, welcher erst bei 450° anfängt, sich in Was-

ser und Thonerde zu spalten, und dieselbe Form wie der Manganit (S. 194) und der Göthit (S. 189) hat, welche gleiche Zusammensetzung haben.

Das Anhydrid, die Thonerde, AlO^3, kommt als Korund in sechsgliedrigen Krystallen von der Form des Eisenglanzes FeO^3 und des Chromoxyds CrO^3 vor. Ein sehr hartes Mineral, dessen rothe und blaue Abänderungen die Edelsteine Rubin und Saphir sind, und dessen feinkörnige Abänderungen als Smirgel zum Schleifen und Poliren dienen. Das V. G. der krystallisirten Thonerde ist 4,0. Die künstlich dargestellte amorphe ist ein weisses Pulver und schmilzt nur vor dem Knallgasgebläse; die krystallisirte Thonerde wird von Säuren nicht angegriffen, die amorphe sehr schwer.

Das Aluminiumhydroxyd ist aber auch eine Säure, denn es löst sich in den Hydroxyden von Kalium und Natrium leicht auf, und bildet Aluminate von Kali oder Natron.



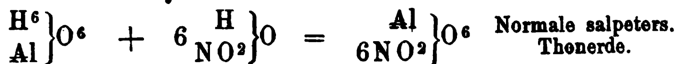
$$2H^6AlO^6 + 6HNaO = \underset{\text{Natronaluminat}}{Na^6Al^2O^9}, \; 9H^2O$$

Diese Aluminate entsprechen einem Hydroxyd $H^6Al^2O^9 = 2H^6AlO^6 - 3H^2O$.

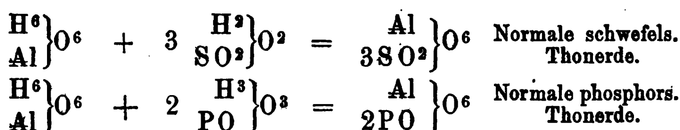
Die Natronverbindung, welche beim Zeugdruck als Beize gebraucht wird, stellt man im Grossen aus einem unreinen Hydrargillit (Bauxit genannt) durch Kochen mit Natronlauge oder Schmelzen mit Soda dar; sie bildet ein weisses in Wasser lösliches Pulver. In der Natur kommen verschiedene Aluminate vor, insbesondere Magnesiaaluminat, Spinell, $\left.\begin{matrix}Mg\\Al\end{matrix}\right\}O^4$, dem Diaspor $\left.\begin{matrix}H^3\\Al\end{matrix}\right\}O^4$ entsprechend, und isomorph mit Magneteisen, $\left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}O^4$.

Aluminiumsalze (Thonerdesalze).

Das Aluminiumhydroxyd, H^6AlO^6, bildet als hexahydrische Basis normale Salze, indem 1 Mol. auf 6 Mol. einer monohydrischen, auf 3 Mol. einer dihydrischen oder auf 2 Mol einer trihydrischen Säure wirkt.

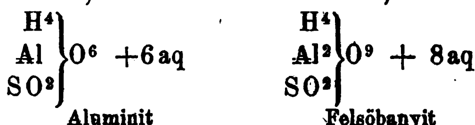


$$\left.\begin{matrix}H^6\\Al\end{matrix}\right\}O^6 + 6\left.\begin{matrix}H\\NO^2\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Al\\6NO^2\end{matrix}\right\}O^6 \quad \text{Normale salpeters. Thonerde.}$$

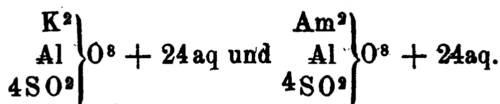


Schwefelsaure Thonerde. Normales Sulfat, AlS^3O^{12}, stellt man durch Erhitzen von Thon mit mässig starker Schwefelsäure dar. Die concentrirte Auflösung giebt bei 0° rhomboedrische Krystalle mit 27 Mol. Wasser, welche aber bald mit Beibehaltung ihrer Form $\frac{1}{3}$ des Wassers verlieren; das Hydrat mit 18 Mol. Wasser findet sich auch als Haarsalz, aus schwefelkieshaltigem Thon (Alaunerde) auswitternd. Es ist leicht löslich und schmeckt, wie alle Thonerdesalze, süss und herbe. Es kommt in weissen Stücken als Ersatz des Alauns in den Handel.

Es giebt mehrere basische Sulfate, (vgl. die entsprechenden Eisensalze S. 192) z. B. das Drittelsulfat, als Mineral Aluminit, und das Sechstelsulfat, der Felsöbanyit,

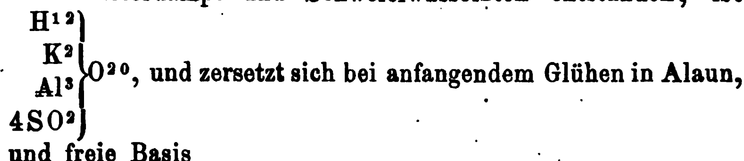


Alaun. Mit diesem Namen werden die fast allein gut krystallisirenden und technisch wichtigen Doppelsalze bezeichnet: das schwefelsaure Thonerde-Kali = Kalialaun und das schwefelsaure Thonerde-Ammoniak = Ammoniakalaun.

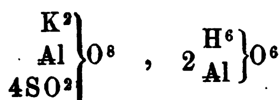


Früher war allein der erste, jetzt ist mehr der letztere oder eine isomorphe Mischung beider im Gebrauch. Man gewinnt den Alaun auf verschiedene Art: a) aus Alaunschiefer und Alaunerde, d. h. Thon (kieselsaurer Thonerde) im Gemenge mit bituminösen Theilen, Steinkohle oder Braunkohle, in welchem Schwefelkies fein zertheilt enthalten ist. Entweder verwittern diese Substanzen von selbst an der Luft, oder man brennt sie; die Masse enthält dann Sulfate von Thonerde, Eisenoxydul, selbst etwas Kali; man laugt mit Wasser aus, dampft ein und fügt schwefelsaures Kali oder schwefelsaures Ammoniak hinzu, wodurch der schwerlösliche Alaun

in kleinen Krystallen sich abscheidet, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Aus den Mutterlaugen gewinnt man öfter noch Eisenvitriol. b) Schwach gebrannter Thon wird mit Schwefelsäure vom V. G. 1,35 digerirt, und das Thonerdesulfat mit dem Ammoniakwasser der Gasfabriken versetzt und krystallisirt. c) Aus Alaunstein. Dies krystallisirte Mineral, aus Feldspath des Trachyts wahrscheinlich durch die Wirkung von Wasserdampf und Schwefelwasserstoff entstanden, ist



$\left.\begin{matrix}H^{12}\\K^2\\Al^3\\4SO^2\end{matrix}\right\}O^{20}$, und zersetzt sich bei anfangendem Glühen in Alaun, und freie Basis

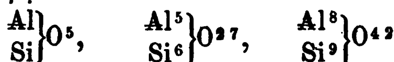


$$\left.\begin{matrix}K^2\\Al\\4SO^2\end{matrix}\right\}O^8 \quad , \quad 2\left.\begin{matrix}H^6\\Al\end{matrix}\right\}O^6$$

Er wird daher gebrannt und ausgelaugt. Dies geschieht z. B. zu Tolfa bei Civita vecchia im Römischen, daher das Produkt römischer Alaun heisst.

Der Alaun krystallisirt, gleich dem Eisen- und Chromalaun (S. 141) mit 24 Mol. Wasser in Oktaedern und anderen regulären Formen, löst sich etwas schwer in Wasser, reagirt sauer, schmilzt in der Hitze in seinem Krystallwassser und bildet dann eine poröse weisse Masse (wasserfreier oder gebrannter Alaun). Enthält seine Auflösung basisches Sulfat, so ist sie neutral und der Alaun krystallisirt aus einer solchen in Würfeln (kubischer Alaun). Er hat mehrere wichtige Verwendungen, z. B. zur Darstellung essigsaurer Thonerde in der Färberei und beim Zeugdruck.

Kieselsaure Thonerde. Als Mineralien finden sich



$$\left.\begin{matrix}Al\\Si\end{matrix}\right\}O^5, \quad \left.\begin{matrix}Al^5\\Si^6\end{matrix}\right\}O^{27}, \quad \left.\begin{matrix}Al^8\\Si^9\end{matrix}\right\}O^{42}$$

als Cyanit, Sillimanit, Andalusit etc. Allein die wichtigsten und verbreitetsten Mineralien, Feldspath, Glimmer, Turmalin, Granat, u. s. w. enthalten ausser Silicium und Aluminium noch andere Elemente (Ca, Mg, Fe, Na, K). Aus ihrer allmäligen Zersetzung hat sich der Thon gebildet, ein wasserhaltiges Thonerdesilikat, dessen reinste Arten, der Porzellanthon (Kaolin) = $\left.\begin{matrix}Al\\Si^2\end{matrix}\right\}O^7 + 2aq$ sind. Der Thon ist in geo-

gnostischer und technischer Beziehung (für Porzellan, Thonwaaren) ein sehr wichtiger Körper.

Ultramarin, eine schöne blaue Farbe, wird durch Glühen von reinem Thon mit Glaubersalz und Kohle oder mit Soda, Kohle und Schwefel als grüne Masse gewonnen, die durch Erhitzen an der Luft, mit oder ohne Schwefel, blau wird. Es ist ein Thonerde-Natronsilikat $Na^2 Al Si^2 O^8$, chemisch verbunden mit einer Na, S und O enthaltenden Verbindung, wird jetzt im Grossen dargestellt, wurde aber früher aus dem Lasurstein (Lapis lazuli), dessen reinste Masse es bildet, als kostbare Malerfarbe erhalten.

Das Aluminium wurde 1827 von Wöhler zuerst dargestellt. Jetzt wird es in grösseren Mengen fabricirt, hat aber weder für sich noch in Legirungen sonderliche Anwendung gefunden.

Beryllium.

At. = Be = 9,33.

Nur in wenigen Mineralien, insbesondere im Beryll.

Seine Darstellung und Eigenschaften sind die des Aluminiums; sein V. G. ist = 2,1.

Chlorberyllium, $Be Cl^2$, wird wie Chloraluminium bereitet, dem es vielfach gleicht.

Beryllerde, Be O. Aus der Auflösung des Chlorids oder anderer Salze fällen Alkalien die Basis, $H^2 Be O^2$, als gallertartigen Körper, welcher beim Glühen Beryllerde, Be O, hinterlässt, welche 63 p. C. Sauerstoff enthält.

Die Salze schmecken noch entschiedener süss als die Thonerdesalze. Das Sulfat, $Be S O^4 + 4aq$, krystallisirt in Quadratoktaedern. Der Beryll ist ein Silikat von Beryllium und Aluminium, $\left.\begin{matrix} Be^3 \\ Al \\ Si^6 \end{matrix}\right\} O^{18}$, er krystallisirt sechsgliedrig, und seine durch Chrom grün gefärbte Abänderung ist der Smaragd, ein werthvoller Edelstein.

Manche nehmen an, die Berylliumverbindungen seien denen des Aluminiums gleich, d. h. diatom, Beryllerde sei $Be O^3$, das Chlorid $Be Cl^6$, wogegen jedoch manche Gründe sprechen. Das At. Be würde dann = 14 sein.

Vauquelin entdeckte die Beryllerde (Glycinerde) 1798.

Cer. Lanthan. Didym.

Diese drei Elemente kommen, fast immer zusammen, in wenigen und seltenen Mineralien vor. Das Cer ist das herrschende.

Cer, Ce = 92, bildet ein Chlorür, $CeCl^2$, und überhaupt eine Reihe farbloser oder schwach röthlicher Salze, Ceroxydulsalze, z. B. das Sulfat, $CeSO^4$. Durch Zusatz einer starken Basis scheidet sich aus ihnen die Basis, das Cerhydroxydul, H^2CeO^2 als weisser Niederschlag aus. Glüht man ihn in Wasserstoff, so bleibt Ceroxydul, CeO, zurück, ein bläulich weisses Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft in gelblichweisses Ceroxydoxydul, Ce^3O^4, übergeht, wie Eisen- und Manganoxydoxydul, als $\left.\begin{matrix}Ce\\ \text{Ce}\end{matrix}\right\}O^4$ zu betrachten, worin Ce sechswerthig. Es giebt orangerothe Salze, in welche Ce und Ce eingeht, allein die reinen diatomen Salze sind eben so wenig bekannt, als das Ceroxyd, CeO^3, oder das entsprechende Hydroxyd.

Lanthan, La = 93 (?), giebt nur monatome röthliche Salze, $LaCl^2$, $LaSO^4$ u. s. w., deren Basis, H^2LaO^2, beim Glühen weisses Lanthanoxyd, LaO, hinterlässt.

Didym, Di = 96, zeichnet sich dadurch aus, dass seine Salze dunkel violetroth sind, z. B. $DiCl^2$, $DiSO^4$ u. s. w. Eine ähnliche Farbe hat ihre Basis, H^2DiO^2, die beim Glühen weisses Didymoxyd, DiO, giebt. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt sich dasselbe jedoch theilweise in ein höheres dunkelbraunes Superoxyd.

Alle diese Verbindungen werden aus dem Cerit, einem Cer-, Lanthan- und Didymsilikat, dargestellt.

Das Ceroxydoxydul wurde 1803 von Hisinger und Berzelius und gleichzeitig von Klaproth entdeckt. Mosander fand darin 1839 das Oxyd des Lanthans und 1842 das des Didyms.

Yttrium. Erbium. Terbium.

Sehr seltene und zum Theil noch wenig bekannte Elemente.

Aus dem Gadolinit, Yttrocerit etc. stellt man ihre Oxyde dar, welche bis jetzt noch nicht genau getrennt werden konnten.

Gadolin entdeckte die Yttererde 1794. Mosander zeigte später, dass darin noch zwei andere Oxyde enthalten sind.

Gruppe des Magnesiums.

Magnesium.

At. = Mg = 24.

Kommt als kohlensaure und kieselsaure Magnesia in grosser Menge vor. Chlormagnesium findet sich im Wasser des Meeres, der Salzseen, in Salzsoolen und auf Steinsalzlagern.

Das Magnesium wird durch Erhitzen von Chlormagnesium mit Natrium unter einer Decke von Chlorkalium und Fluor-

calcium erhalten. Silberweiss, geschmeidig, jedoch nicht sehr fest, V. G. = 1,74; schmilzt in der Glühhitze und ist flüchtig (etwa wie Zink). Oxydirt sich wenig an der Luft, verbrennt mit blendend weissem Licht zu Magnesia (Magnesiumlicht, für photographische Zwecke, Signale etc. brauchbar). Löst sich leicht in Säuren auf.

Oxyd und Hydroxyd des Magnesiums.

Durch Verbrennen des Metalls oder durch Glühen von kohlensaurer Magnesia erhält man die Magnesia, MgO, als weisses, höchst lockeres Pulver, unschmelzbar, leicht löslich in Säuren. Kommt krystallisirt, jedoch selten, als Periklas in regulären Oktaedern vor.

Starke Basen schlagen aus den Magnesiumsalzen weisses gallertartiges Magnesiumhydroxyd, H^2MgO^2, die Basis, nieder, welche auch, sechsgliedrig krystallisirt, als Brucit sich findet. Zerfällt beim Glühen in Wasser und Magnesia.

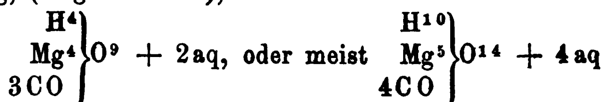
Magnesiumsalze.

Die löslichen haben einen bitteren Geschmack, (daher die Magnesia auch Bittererde hiess).

Chlormagnesium, $MgCl^2$, eine krystallinische, schmelzbare, zerfliessliche Verbindung.

Schwefelsaure Magnesia, $MgSO^4$, (Bittersalz) findet sich in den Bitterwässern, und krystallisirt mit 7 aq zweigliedrig, isomorph den Sulfaten von Zink und Nickel. Löst sich leicht in Wasser auf, und wird auch aus Mutterlaugen von Kochsalz gewonnen.

Kohlensaure Magnesia. Das normale Carbonat, $MgCO^3$, kommt rhomboedrisch krystallisirt und isomorph mit dem Kalkspath, als Magnesitspath, und dicht als Magnesit vor. Es giebt bei 300° noch keine Kohlensäure. Fällt man Bittersalzauflösung durch kohlensaures Kali oder Natron, so erhält man einen nach dem Trocknen sehr lockeren Niederschlag, (Magnesia alba), welcher entweder

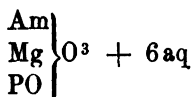


$$\left.\begin{matrix} H^4 \\ Mg^4 \\ 3CO \end{matrix}\right\} O^9 + 2aq, \text{ oder meist } \left.\begin{matrix} H^{10} \\ Mg^5 \\ 4CO \end{matrix}\right\} O^{14} + 4aq$$

ist, und bei 300° das Wasser verliert.

Diese basischen Salze lösen sich in Wasser mit Hülfe freier Kohlensäure auf; aus der Lösung krystallisirt ein Hydrat des normalen Salzes $MgCO^3 + 3aq$, welches, trocken bis 200° erhitzt, $\frac{7}{9}$ des Wassers, bei 300° aber den Rest verliert, Kohlensäure giebt und Magnesia hinterlässt, während es, mit Wasser gekocht, unter Verlust von Kohlensäure, wieder zu basischem Salz wird.

Phosphorsaure Magnesia. Kommt in Pflanzenaschen vor, und findet sich im Harn, bei dessen Fäulniss sich in Folge von Ammoniakbildung schwerlösliche phosphorsaure Ammoniak-Magnesia meist als krystallinisches Pulver, seltener in grossen zweigliedrigen Krystallen (Struvit) ausscheidet. Dieses Salz bildet zuweilen Harnsteine, wird durch Fällung einer Magnesiaauflösung durch phosphorsaures Ammoniak (oder phosphorsaures Natron und Chlorammonium) erhalten und ist



$$\left.\begin{matrix}Am\\Mg\\PO\end{matrix}\right\}O^3 + 6aq$$

d. h. ein normales Phosphat, 1 At. des einwerthigen Ammoniums*) und 1 At. des zweiwerthigen Magnesiums enthaltend. Durch Erhitzen verwandelt es sich unter einer Feuererscheinung in pyrophosphorsaure Magnesia,



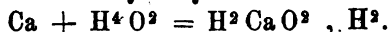
$$2(NH^4MgPO^4) = Mg^2P^2O^7\ ,\ 2NH^3\ ,\ H^2O.$$

Calcium.

At. = Ca = 40.

Von ausserordentlicher Verbreitung in Form von kohlensaurem, schwefelsaurem, phosphorsaurem und kieselsaurem Kalk.

Das Calcium lässt sich nur schwierig darstellen, z. B. durch Erhitzen von Chlorcalcium mit Zink und Natrium und Destillation des entstandenen Zinkcalciums. Gelblich, dehnbar, V. G. = 1,58, schmelzbar, und mit intensivem Licht verbrennend. An feuchter Luft, schnell in Wasser, verwandelt es sich in Calciumhydroxyd.



$$Ca + H^4O^2 = H^2CaO^2\ ,\ H^2.$$

*) Am = NH^4.

Oxyd und Hydroxyd des Calciums.

Calciumoxyd, CaO, oder Kalk wird durch Glühen von kohlensaurem Kalk erhalten, rein aus Marmor oder Kalkspath, unrein aus gewöhnlichem Kalkstein. Diese im Grossen in eigenen Schachtöfen ausgeführte Operation (das Brennen des Kalks) liefert den für die Mörtelbereitung unentbehrlichen gebrannten Kalk. Der reine Kalk ist weiss, der gewöhnliche gelblich durch einen Eisengehalt. Er ist unschmelzbar und leuchtet in der Weissglühhitze sehr stark.

Wird Kalk (gebrannter Kalk) mit Wasser benetzt, so erhitzt er sich sehr stark, berstet auf, schwillt an und zerfällt zu einem weissen lockeren Pulver, welches Calciumhydroxyd, H^2CaO^2, die Basis der Calciumsalze, ist.



$$CaO + H^2O = H^2CaO^2.$$

Diese Umwandlung heisst das Löschen des Kalks; das Produkt, in Folge grösseren Wasserzusatzes eine dicke milchige Flüssigkeit (Kalkmilch), oder eine weisse zähe ätzende Masse, ist gelöschter Kalk, der im Gemenge mit Sand den Mörtel für Mauerungen (Luftmörtel) bildet. Das Hydroxyd ist in etwa 800 Th. Wasser löslich; diese Lösung, Kalkwasser, reagirt alkalisch, zieht an der Luft Kohlensäure an und trübt sich durch eingeleitete Kohlensäure, so dass sie ihren Kalkgehalt in Form von niedergeschlagenem kohlensaurem Kalk zuletzt verliert. Das Hydroxyd zerfällt beim Glühen in Kalk und Wasser.

Ist der Kalkstein thonhaltig, so giebt er beim Brennen einen Kalk, der sich mit Wasser nicht löscht, aber einen Mörtel liefert, welcher auch unter Wasser erhärtet. Kalksteine dieser Art heissen Cementkalksteine, ihr Kalk hydraulischer Kalk, der Mörtel hydraulischer oder Wassermörtel. Er ist für Wasserbauten von grosser Wichtigkeit. Man brennt auch wohl gewöhnlichen Kalkstein mit Thon zusammen (künstlicher Cement), ja es giebt Thonerdesilikate, welche mit gewöhnlichem gelöschtem Kalk sogleich einen Wassermörtel liefern (Puzzolane, Trass).

Schwefelcalcium.

Durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle erhält

men gelbliches oder graues Calciumsulfuret, CaS; durch Erhitzen von Kalk mit Schwefel entsteht ein Gemenge von CaS und $CaSO^4$ (schwefelsaurem Kalk). Es ist in Wasser schwerlöslich. Kocht man es mit Wasser und Schwefel, so entsteht eine Auflösung von Tetrasulfuret, CaS^4.

Durch Kochen von Calciumhydroxyd mit Wasser (Kalkmilch) und Schwefel bildet sich eine gelbe Auflösung, aus welcher rothe Krystalle einer Verbindung, CaS^4, $3H^2CaO^2 + 9aq$ sich absetzen.

Calciumsalze.

Chlorcalcium, $CaCl^2$, wird durch Auflösen von Kalk oder kohlensaurem Kalk in Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen und Schmelzen des Rückstandes erhalten. Das Salz zieht schnell Feuchtigkeit an und zerfliesst, dient daher zum Trocknen von Gasen. In Wasser löst es sich unter Erhitzung auf; aus der concentrirten Auflösung krystallisirt ein Hydrat $CaCl^2 + 6aq$, welches beim Auflösen eine starke Temperaturerniedrigung herbeiführt und mit Eis oder Schnee eine kräftige Kältemischung giebt.

Fluorcalcium, $CaFl^2$, ist der in regulären Formen krystallisirte Flussspath, welcher als Zuschlag bei Schmelzprozessen, zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure etc. dient. Löst sich in Wasser nicht, in Säuren kaum auf.

Kohlensaurer Kalk, $CaCO^3$, durch Fällung eines Kalksalzes durch kohlensaures Alkali darstellbar, ist das wichtigste der natürlichen Salze, bildet den in sechsgliedrigen (rhomboedrischen) Formen krystallisirten Kalkspath, den krystallinisch körnigen Marmor, die dichten Kalksteine, die Kreide, den Kalktuff, ist aber heteromorph, und findet sich als Aragonit in zweigliedrigen Krystallen. Der kohlensaure Kalk löst sich in Wasser auf, welches freie Kohlensäure enthält und findet sich in dieser Form fast in allen Gewässern. Er bildet die unorganische Masse der Korallen, Muscheln, Perlen, der Eierschalen und (neben phosphorsaurem Kalk) des Knochengerüstes der höheren Thierklassen. Kohlensaure Kalk-Magnesia, eine isomorphe Mischung beider Carbonate, bildet als Dolomit gleichfalls ganze Gebirgsmassen.

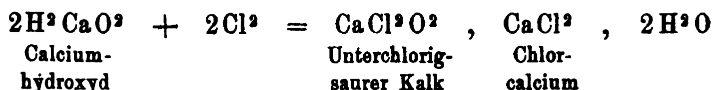
Schwefelsaurer Kalk, $CaSO^4$, heisst als Mineral An-

hydrit, und ist ein gewöhnlicher Begleiter des Steinsalzes. Noch häufiger ist das Hydrat $CaSO^4 + 2aq$, der Gips, welcher in allen Sedimentärbildungen auftritt. Er krystallisirt zwei- und eingliedrig, spaltet vorzüglich nach einer Richtung sehr vollkommen, und giebt durchsichtige, weiche, wenig biegsame Blättchen. Er wird in Oefen gebrannt, d. h. bis etwa 200° erhitzt, wobei er das Wasser verliert. Der gebrannte Gips, mit Wasser angerührt, erhärtet in kurzer Zeit, indem er das Wasser wieder aufnimmt, und hierauf beruht seine vielseitige technische und künstlerische Verwendung. Auch beim Erhitzen in concentrirter Kochsalzlösung wird der Gips wasserfrei. Er löst sich in 400 Th. Wasser auf, und findet sich deshalb in vielen natürlichen Wässern. Als krystallinischen Niederschlag erhält man ihn bei Zusatz von Schwefelsäure zu einer Auflösung von Chlorcalcium.

Phosphorsaurer Kalk. Ein weitverbreitetes Mineral, der Apatit, ist $Ca^3P^2O^8$, enthält aber auch etwas $CaCl^2$ und $CaFl^2$. Es ist im verwitterten Zustande die Quelle des Gehalts der Ackererde an phosphorsauren Salzen, welche in die Pflanzen übergehen und durch diese in den Thierkörper gelangen. Der unorganische Theil der Knochen ist grossentheils $Ca^3P^2O^8$. Durch Digestion von erdigem Apatit (Phosphorit) oder von Knochen (Knochenkohle) mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure stellt man ein werthvolles Düngmittel, das sogenannte Kalksuperphosphat, dar.

Chlorkalk. Das Chlor wird weder vom Kalk, CaO, noch vom Calciumhydroxyd, H^2CaO^2, absorbirt. Leitet man aber feuchtes Chlor über letzteres, (welches etwas Wasser enthält, so dass es zusammenballt), so wird das Chlor aufgenommen, und es entsteht der Chlorkalk (Bleichkalk), ein technisch höchst wichtiges Präparat zum Bleichen (Leinen, Papier), welches im Grossen bereitet wird. Anstatt des trocknen Chlorkalks stellt man auch wohl flüssigen dar, indem man Chlor in Kalkmilch leitet.

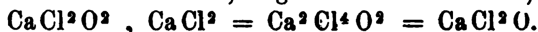
Nach Analogie des Verhaltens von Chlor gegen die Auflösungen der Alkalien (S. 53), wodurch gleichfalls Bleichflüssigkeiten entstehen, ist der Chlorkalk ein Gemisch von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium.



$$2H^2CaO^2 + 2Cl^2 = CaCl^2O^2 \;,\; CaCl^2 \;,\; 2H^2O$$

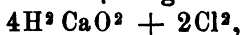
Calcium-hydroxyd — Unterchlorigsaurer Kalk — Chlorcalcium

Der Chlorkalk ist also, abgesehen vom Wasser,



$$CaCl^2O^2 \;,\; CaCl^2 = Ca^2Cl^4O^2 = CaCl^2O.$$

Allein die Bildung dieses wie aller Bleichsalze erfolgt nur auf Kosten der Hälfte der angewandten Basis, d. h.



$$4H^2CaO^2 + 2Cl^2,$$

und das Präparat enthält die Hälfte der Basis als solche, also $CaCl^2O^2$, $CaCl^2$, $2H^2O$ u. $2H^2CaO^2 = H^2Ca^2Cl^2O^3$, H^2O.

Ein normales Präparat dieser Art enthält 32,5 p. C. Chlor (100grädiger Chlorkalk), zersetzt sich aber oft nach einiger Zeit von selbst mit Explosion, und wird in der Regel mit einem Ueberschuss von H^2CaO^2 in den Handel gebracht.

Der Chlorkalk riecht schwach nach Chlor, giebt beim Glühen Sauerstoff, mit Säuren Chlor, und wird ausser zum Bleichen auch zu Räucherungen, zur Zerstörung von Krankheits- und Fäulnissstoffen gebraucht.

Strontium.

At. = Sr = 88.

Findet sich als schwefelsaurer und kohlensaurer Strontian.

Das Strontium, durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorstrontium erhalten, ist ein gelbliches Metall, ähnlich dem Calcium. V. G. = 2,5.

Oxyd und Hydroxyd des Strontiums.

Strontiumoxyd, SrO (Strontian), wird durch Glühen von salpetersaurem Strontian als weisses Pulver erhalten.

Mit Wasser behandelt, wird es zu Strontiumhydroxyd, H^2SrO^2, der Basis der Salze, welches in Wasser löslich ist, alkalisch reagirt, und mit 8 aq krystallisirt.

Strontiumsalze.

Chlorstrontium, $SrCl^2$, wie Chlorcalcium darstellbar, krystallisirt mit 6aq, wird an der Luft feucht, und löst sich in Alkohol auf, der dann mit rother Flamme brennt.

Kohlensaurer Strontian, $SrCO^3$, fällt beim Vermischen von Chlorstrontiumauflösung mit kohlensauren Alkalien als weisses Pulver nieder, und findet sich als Strontianit in der Form des Aragonits.

Schwefelsaurer Strontian, $SrSO^4$, wird aus Chlorstrontium durch Schwefelsäure gefällt, und kommt als Cölestin in zweigliedrigen Krystallen vor.

Crawford zeigte 1790 die Verschiedenheit des Strontians und Baryts.

Baryum.

At. = Ba = 137.

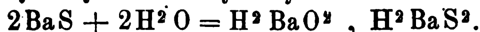
Ist als schwefelsaurer Baryt (Schwerspath) sehr verbreitet.

Baryum erhält man ebenso wie Strontium, jedoch schwieriger.

Oxyde und Hydroxyde des Baryums.

Baryumoxyd, BaO (Baryt), wird wie Strontium dargestellt. Grauweisse unschmelzbare Masse.

Baryumhydroxyd, H^2BaO^2, bildet sich aus Baryt und Wasser unter Erhitzung, analog dem Calciumhydroxyd, wird aber gewöhnlich durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohle dargestellt. Es entsteht hierbei Schwefelbaryum, BaS, welches man mit kochendem Wasser behandelt, wodurch es Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfür liefert.



$$2BaS + 2H^2O = H^2BaO^2, H^2BaS^2.$$

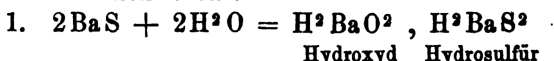
Beim Erkalten krystallisirt jenes, dies bleibt aufgelöst. Die Krystalle enthalten 8 aq, welche sie beim Glühen verlieren. Das Hydroxyd zersetzt sich dabei nicht, wie das sonst analoge Calciumhydroxyd. In kochendem Wasser löst es sich leicht auf, die Auflösung (Barytwasser) ist ätzend, stark alkalisch, und dient besser als Kalkwasser zur Entdeckung und Bestimmung von freier Kohlensäure, gegen welche es sich wie jenes verhält.

Baryumbioxyd, BaO^2 (Baryumsuperoxyd), entsteht durch gelindes Erhitzen von Baryt in Sauerstoff. Graues Pulver, beim Glühen in BaO und O zerfallend. Dient zur Dar-

stellung von Wasserstoffsuperoxyd. Mit Wasser bildet es ein krystallinisches Hydrat, welches auch durch Vermischen von Barytwasser mit Wasserstoffsuperoxyd niederfällt.

Schwefelbaryum.

Das Sulfuret, BaS, wird, wie schon gesagt, durch Glühen von schwefelsaurem Baryt und Kohle erhalten. Es existirt nur in fester Form. Denn beim Behandeln mit Wasser treten zwei Reaktionen ein:

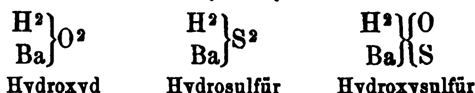


$$1.\quad 2BaS + 2H^2O = \underset{\text{Hydroxyd}}{H^2BaO^2}\ ,\ \underset{\text{Hydrosulfür}}{H^2BaS^2}$$



$$2.\quad BaS + 2H^2O = H^2BaSO.$$

Das Letztere krystallisirt mit 4aq aus der Mutterlauge des Hydroxyds und ist ein Hydroxysulfür.



$$\left.\begin{matrix}H^2\\Ba\end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\Ba\end{matrix}\right\}S^2 \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\Ba\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right.$$

Hydroxyd — Hydrosulfür — Hydroxysulfür

Basis der Oxysalze — Basis der Sulfosalze

Diese drei Basen reagiren alkalisch.*)

Die Verbindung BaS^3 ist gelb, BaS^4 bildet rothe Krystalle (die aber vielleicht H^2BaOS^4 sind), BaS^5 existirt nur in Auflösung.

Baryumsalze.

Chlorbaryum, $BaCl^2$, bildet mit 2aq zweigliedrige Krystalle, wird wie Chlorstrontium dargestellt, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, der dann mit grüngelber Flamme brennt.

Schwefelsaurer Baryt, $BaSO^4$, fällt aus Baryumsalzlösungen durch Schwefelsäure selbst bei grosser Verdünnung, so dass beide gegenseitig höchst empfindliche Reagentien sind. Kommt als Schwerspath in derselben Form wie Cölestin sehr häufig vor, und wird fein gemahlen als weisse Anstrichfarbe und zum Versatz von Bleiweiss gebraucht.

*) Strontium- und Calciumsulfuret verhalten sich gegen Wasser in ähnlicher Art.

Kohlensaurer Baryt, $BaCO^3$, ist ein weisser Niederschlag, ähnlich dem Strontiansalz, und findet sich als Witherit, in derselben Form wie Strontianit. Giebt in der Glühhitze keine Kohlensäure.

Die Baryumverbindungen haben ein hohes V. G., z. B. $BaO = 4{,}0$, $BaSO^4 = 4{,}5$, daher der Name.

Scheele unterschied 1774 den Baryt vom Kalk.

Allgemeine Bemerkungen zu Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum.

Diese vier Elemente haben in vieler Hinsicht Aehnlichkeit, und bilden eine eigene Gruppe, in welcher die entsprechenden Verbindungen in der Regel isomorph sind.

Ihre Hydroxyde sind H^2RO^2, die Chloride $= RCl^2$; gleich vielen früheren Metallen sind sie mithin zweiwerthig. Allein ihre Hydroxyde sind in Wasser mehr oder weniger löslich, und diese Lösungen reagiren alkalisch, Eigenschaften, die beim Magnesium am schwächsten, beim Baryum am stärksten hervortreten. Diese Löslichkeit und die ätzenden Eigenschaften nähern die Basen der Baryum-, Strontium- und Calciumsalze den leicht löslichen und noch stärker ätzenden Basen der Alkalisalze oder den sogenannten Alkalien, von denen man sie als Erden (alkalische Erden) seit älterer Zeit schon unterschied. Die Elemente selbst wurden Erdmetalle genannt

Gruppe des Kaliums.

Lithium.

At. = Li = 7.

Nächst dem Cäsium und Rubidium am sparsamsten unter den Alkalimetallen, und stets von jenen, von Kalium und Natrium begleitet.

Auf gleiche Art wie Baryum darstellbar. Weiss, geschmeidig, das leichteste feste Element (V. G. = 0,6); schmilzt bei 180°, oxydirt sich an der Luft und zersetzt das Wasser.

Versetzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Lithion mit Barytwasser, so fällt schwefelsaurer Baryt nieder, und die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen zur Trockne eine feste weisse Masse von Lithiumhydroxyd,

$HLiO$, der Basis der Salze, welche in der Glühhitze schmilzt und in Wasser eine stark alkalische Auflösung bildet.

Das Anhydrid, Lithion, Li^2O, ist noch nicht dargestellt worden.

Chlorlithium, $LiCl$, ist sehr zerfliesslich, leicht in Alkohol löslich, der dann mit schön rother Flamme brennt. Schwefelsaures Lithion, Li^2SO^4 + aq, krystallisirt zwei- und eingliedrig. Kohlensaures Lithion, Li^2CO^3, ist sehr schwer löslich, was auch vom phosphorsauren Lithion, Li^3PO^4, gilt. Die Lithionsalze sind isomorph mit denen der übrigen Alkalien (und des Thalliums).

Man gewinnt die Lithionsalze aus Lithionglimmer oder aus der Mutterlauge gewisser Salzsoolen.

Das Lithion wurde 1817 von Arfvedson entdeckt.

Natrium.

At. = Na = 23.

Weit verbreitetes Element, in vielen Silikaten, im Steinsalz (Seesalz, Kochsalz), Natronsalpeter, u. s. w. vorkommend, in den Pflanzen- und Thierkörper übergehend.

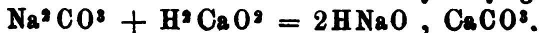
Natrium wird durch starkes Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Natron mit Kohle in einer eisernen Retorte erhalten; durch einen Zusatz von Kalk, der das Schmelzen der Masse hindert, befördert man die Operation. Das Natrium verflüchtigt sich in Dämpfen, die in einer Vorlage sich verdichten; das flüssige Metall lässt man sogleich in Steinöl fliessen, um es vor der Wirkung der Luft zu schützen.

Es ist silberweiss, von starkem Glanz, weich, hat ein V. G. = 0,97, schmilzt bei 95,5° und verbrennt an der Luft mit gelbem Licht. Es zersetzt das Wasser, aus welchem es die Hälfte des Wasserstoffs ausscheidet, und Natriumhydroxyd, $HNaO$, bildet. Dasselbe findet an feuchter Luft statt, (an trockener bleibt es, gleich allen anderen ähnlichen Elementen, unverändert).

Natriumhydroxyd.

$HNaO$.

Dieser Körper, die Basis der Natronsalze, wird am leichtesten durch Zersetzung von schwefelsaurem Natron mittelst Baryumhydroxyd (Barytwasser) oder durch Kochen einer Lösung von kohlensaurem Natron mit Calciumhydroxyd gewonnen.

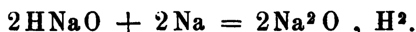


$$Na^2CO^3 + H^2CaO^2 = 2HNaO\ ,\ CaCO^3.$$

Die vom schwefelsauren Baryt oder, wie im letzten Fall, vom kohlensauren Kalk durch Absetzen getrennte Auflösung des Hydroxyds ist stark ätzend und alkalisch (Natronlauge, Aetznatronlauge). Durch Eindampfen und Schmelzen des Rückstandes (in silbernen Gefässen) erhält man das feste Natriumhydroxyd (Aetznatron), eine weisse, krystallinische Masse, die an der Luft erst feucht wird und dann in kohlensaures Natron sich verwandelt (aber auch im trocknen Zustande Kohlensäure absorbirt). Sie löst sich in Wasser unter Erhitzung auf, und aus dieser Lösung erhält man ein sehr zerfliessliches zwei- und eingliedrig krystallisirtes Hydrat, HNaO + 7aq, welches 4 Mol. Wasser beim Trocknen, 3 Mol. beim Glühen verliert.

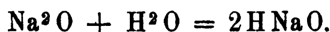
Natriumoxyde.

Natriumoxyd, Na^2O, Natron, wird durch Erhitzen des Hydroxyds mit Natrium erhalten.



$$2HNaO + 2Na = 2Na^2O\ ,\ H^2.$$

Graue, schmelzbare Masse, welche mit Wasser wiederum Natriumhydroxyd bildet.



$$Na^2O + H^2O = 2HNaO.$$

Lässt sich auch aus dem Bioxyd durch Erhitzen mit Natrium darstellen.

Natriumbioxyd, NaO oder Na^2O^2 (Natriumsuperoxyd), bildet sich beim Verbrennen von Natrium in überschüssigem Sauerstoff. Grüngelb, giebt mit Wasser Natriumhydroxyd, Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff.

Schwefelnatrium.

Darstellung und Eigenschaften wie Schwefelkalium.

Natriumsalze.

Chlornatrium, NaCl. Eine der wichtigsten chemischen Verbindungen. Findet sich als Steinsalz, wird aus Meerwasser und vielen Salzseen durch freiwilliges Verdunsten als Seesalz gewonnen, so wie aus Salzsoolen durch Abdampfen als Kochsalz erhalten. Entwickelt sich zuweilen dampfförmig aus glühenden Laven. Krystallisirt in Würfeln, hat einen rein salzigen Geschmack, löst sich in 2,7 Th. kalten und

heissen Wassers, schmilzt im Glühen. Auch in Alkohol ist es löslich und diese Lösung brennt, wie die anderer Natronsalze, mit gelber Flamme.

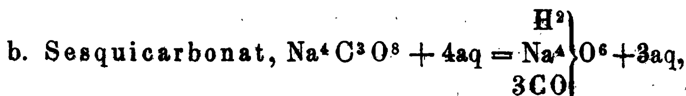
Schwefelsaures Natron. a. Normales, Na^2SO^4, findet sich in vielen Mineralwässern, wird aus der Mutterlauge von Salzsoolen, als Nebenprodukt bei der Destillation der Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, vor allem aber bei der Sodafabrikation gewonnen. Das zwei- und eingliedrig krystallisirte Hydrat mit 10 Mol. Wasser, Glaubersalz, ist als Arzneimittel bekannt, und verwittert an der Luft. Es hat bei 33° sein Löslichkeitsmaximum, weil in der heisseren Lösung das schwerer lösliche wasserfreie Salz sich bildet, welches als solches krystallisirt. b. Saures schwefelsaures Natron, $\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}SO^4$, entsteht durch Auflösen des normalen in verdünnter Schwefelsäure; bleibt als Rückstand bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure und der Salpetersäure (S. 82).

Unterschwefligsaures Natron, $Na^2S^2O^3$. Seine Darstellung s. S. 72. Es krystallisirt mit 5 aq, löst sich leicht in Wasser, und wird für photographische Zwecke benutzt, da es Chlor-, Brom- und Jodsilber leicht auflöst.

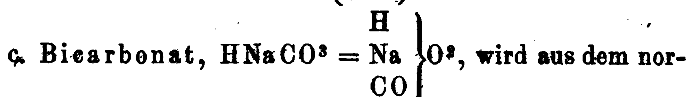
Kohlensaures Natron. a. Normales, Na^2CO^3. Findet sich in den Natronseen (Aegypten), wittert hie und da aus dem Boden (Ungarn), ist in der Asche der am Seestrande wachsenden Salsola- und Salicornia-Arten enthalten, aus der man es früher gewann (spanische Soda), wird aber jetzt in grossem Maassstabe dadurch erhalten, dass man Chlornatrium mit mässig starker Schwefelsäure in eigenen Oefen zerlegt (die Chlorwasserstoffsäure in Wasser sammelt und zum Theil zur Chlorkalkfabrikation benutzt), das entstandene schwefelsaure Natron (Sulfat) in Flammöfen mit Kalkstein und Kohle glüht, und die graue Masse (rohe Soda) mit Wasser systematisch auszieht. Die Lauge dient zur Darstellung des wasserfreien und des krystallisirten Salzes, $Na^2CO^3 + 10\,aq$, und die Mutterlaugen werden zur Gewinnung eines etwas unreinen Hydroxyds (kaustisches Natron) benutzt. Das krystallisirte Salz bildet grosse zwei- und eingliedrige Krystalle, welche an der Luft verwittern, in Wasser

sich leicht lösen, in ihrem Krystallwasser, und sodann in der Glühhitze, schmelzen. Die Auflösung des kohlensauren Natrons reagirt alkalisch, wie die aller Alkalicarbonate.

Die Soda wird zur Fabrikation der Seife, des Glases, des Borax, in der Färberei etc. in bedeutender Menge verbraucht.



b. Sesquicarbonat, $Na^4C^3O^8 + 4aq = \left.\begin{matrix} H^2 \\ Na^4 \\ 3CO \end{matrix}\right\} O^6 + 3aq$, kommt gleich der Soda in einigen Natronseen in Afrika und Amerika vor und heisst Trona (Urao).



c. Bicarbonat, $HNaCO^3 = \left.\begin{matrix} H \\ Na \\ CO \end{matrix}\right\} O^2$, wird aus dem normalen Salz durch Behandlung mit Kohlensäure dargestellt, ist etwas schwer löslich, reagirt neutral und findet sich in manchen Mineralwässern (Kohlensäuerlingen, wie Selters, Pyrmont, Bilin). Bei 100° zersetzt es sich in Na^2CO^3, CO^2 und H^2O, und dasselbe ist der Fall, wenn seine Auflösung gekocht wird.

Salpetersaures Natron, $NaNO^3$, findet sich in einem mächtigen Lager in der Wüste Atakama (zu Bolivia und Chile gehörig), wird dort durch Umkrystallisiren gereinigt, und kommt als Chilesalpeter in den Handel. Es wird zur Darstellung von Salpetersäure und Kalisalpeter verwendet, krystallisirt in Rhomboedern, schmilzt in der Hitze und verwandelt sich in salpetrigsaures Natron.

Borsaures Natron. Aus einigen Seen in Tibet krystallisirt durch Verdunsten der Tinkal oder rohe Borax, der früher in Europa gereinigt wurde. Jetzt wird der Borax jedoch aus Borsäure (S. 125) und Soda dargestellt. Die zwei- und eingliedrigen Krystalle sind $Na^2B^4O^7 + 10aq$, schmelzen in der Wärme, und geben unter Aufblähen ein klares Glas. Das Salz ist etwas schwer löslich, reagirt alkalisch, und schiesst in der Wärme mit halb so viel Wasser in Oktaedern an. Man benutzt den Borax zur Darstellung von Emaillen, Glasuren, als Flussmittel und beim Löthen der Metalle. Glüht man ihn mit kohlensaurem Natron, so entsteht ein leicht lösliches Borat, $NaBO^2 + 4aq$.

Phosphorsaures Natron. a. Na^3PO^4, wird aus dem folgenden durch Zusatz von Natronlauge erhalten, krystallisirt mit 12 Mol. Wasser, und reagirt alkalisch. b. $(HNa^2)PO^4$, stellt man durch Sättigen von Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron dar. Dies ist das gewöhnliche phosphorsaure Natron, mit 12 Mol. Wasser zwei- und eingliedrig krystallisirend; die Krystalle verwittern, und verlieren das Wasser in der Hitze, wobei das Salz aber in Pyrophosphat übergeht. Es ist leicht löslich und reagirt alkalisch. c. $(H^2Na)PO^4 + aq$, durch Zusatz von Phosphorsäure zu dem vorigen erhalten, krystallisirt, reagirt sauer, und verwandelt sich in der Hitze zuerst in Pyro-, dann in Metaphosphat.

Pyrophosphorsaures Natron. Durch Glühen von HNa^2PO^4 entsteht das normale Salz $Na^4P^2O^7$, welches mit 10aq krystallisirt. Durch Erhitzen von H^2NaPO^4 auf 200° bleibt $H^2Na^2P^2O^7$ zurück.

Metaphosphorsaures Natron. Glüht man das eben erwähnte Salz, so verwandelt es sich in das Metaphosphat $NaPO^3$, welches in polymeren Modifikationen, amorph und leicht löslich, krystallisirbar, selbst unlöslich in Wasser erhalten werden kann.

Kieselsaures Natron. Durch Schmelzen von Kieselsäure mit kohlensaurem Natron erhält man Silikate, von denen die natronreicheren in Wasser löslich sind, $Na^2SiO^3 + 6aq$ selbst krystallisirt. Eine Auflösung von Natronsilikat, durch Schmelzen von Quarzsand mit schwefelsaurem Natron und Kohle und Auslaugen mit Wasser bereitet, giebt beim Verdampfen eine amorphe schmelzbare Masse (Wasserglas), deren Lösung zum Ueberziehen von Holz, Leinwand etc., um diese vor dem Verbrennen zu schützen, auch auf Mauerwerk und bei der Wandmalerei (Stereochromie) als Schutz gegen äussere Einflüsse gebraucht wird.

Kieselsaures Natron ist ein Bestandtheil vieler Glassorten. Glas ist ein amorphes Silikatgemenge, dessen Basen Natron und Kalk, oder Kali und Kalk (weisses Glas), oder Kali und Bleioxyd (Krystall- und Flintglas), oder Kalk, Magnesia, Thonerde, Alkali (Bouteillenglas) sind. Die Schmelzbarkeit des Glases hängt von dem Verhältniss der Kieselsäure zu den Basen und von der Natur dieser letzteren ab; die bleihaltigen

Gläser sind die leichtflüssigsten. Kalkreiches Glas ist zum Krystallisiren (Entglasen) geneigt, wobei es seine Durchsichtigkeit verliert. Farbige Gläser erhält man durch Zusatz färbender Metalloxyde, Milchglas enthält Knochenasche, Email ist zinnsäurehaltig.

Kalium.

At. = K = 39.

Ausserordentlich verbreitet, besonders in gewissen Silikaten (Feldspath, Glimmer), durch deren Verwitterung es in die Ackererde und aus ihr in die Pflanzen gelangt, deren Asche oft sehr reich daran ist. Chlorkalium begleitet das Chlornatrium.

Kalium wird wie Natrium dargestellt; verkohlter Weinstein dient hier als inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle. H. Davy erhielt Kalium und Natrium durch die Elektrolyse der Hydroxyde beider Metalle.

Von ähnlichen Eigenschaften wie Natrium; V. G. = 0,865, schmilzt bei 62°,5 und verwandelt sich beim Glühen in grünliche Dämpfe. Beim Erhitzen verbrennt es mit violetter Flamme. An der Luft und gegen Wasser verhält es sich wie Natrium, nur zersetzt es das Wasser mit grösserer Heftigkeit, d. h. immer mit einer Feuererscheinung.

Kaliumhydroxyd.

HKO.

Diese wichtige Verbindung, die Basis der Kalisalze, wird ganz ebenso wie das Natriumhydroxyd erhalten. Die Auflösung führt gewöhnlich den Namen Kalilauge (Aetzkalilauge), ist im höchsten Grade ätzend, und giebt durch Abdampfen und Schmelzen der Masse festes Kaliumhydroxyd als weisse krystallinische Substanz (Aetzkali, kaustisches Kali, früher Kalihydrat), welche in starker Hitze flüchtig ist, und sich im Wasser unter bedeutender Temperaturerhöhung auflöst, wobei ein krystallisirbares Hydrat, HKO + 2aq, sich bildet. An der Luft zieht das Hydroxyd Wasser und Kohlensäure an und geht in kohlensaures Kali über.

Die feste Verbindung wird zum Aetzen gebraucht (lapis

causticus chirurgorum); die Kalilauge dient gleich der Natronlauge in der Seifensiederei.

Kaliumoxyde.

Kaliumoxyd, K^2O, Kali, entsteht ebenso wie Natron und hat ähnliche Eigenschaften.

Kaliumsuperoxd, K^2O^3, bildet sich beim Verbrennen des Kaliums; ist überschüssiger Sauerstoff vorhanden, so soll KO^2 entstehen. Diese Verbindungen verhalten sich wie Natriumbioxyd.

Schwefelkalium.

Kaliumsulfuret, K^2S, durch Glühen von schwefelsaurem Kali in Wasserstoff oder mit Kohle erhalten, ist roth und zerfliesst an der Luft. Mit Wasser erhitzt es sich und bildet, analog dem Baryumsulfuret (S. 220), Kaliumhydroxyd und Kaliumhydrosulfür.



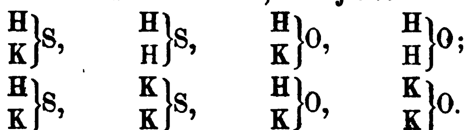
$$K^2S + H^2O = HKO\ ,\ HKS.$$

Das Kaliumhydrosulfür (Kaliumsulfhydrat) lässt sich auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von Kaliumhydroxyd darstellen.



$$HKO + H^2S = HKS\ ,\ H^2O.$$

Es ist die Basis der Schwefelsalze des Kaliums, und verhält sich zum Schwefelwasserstoff, wie das Hydroxyd zum Wasser, zum Schwefelkalium aber, wie jenes zum Kali.

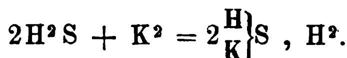


$$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S,\quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S,\quad \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O,\quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O;$$

$$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S,\quad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S,\quad \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O,\quad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O.$$

Alle diese Körper sind vom Typus Wasser.

Das Hydrosulfür bildet sich ferner unter Feuererscheinung durch Erhitzen von Kalium in Schwefelwasserstoffgas.

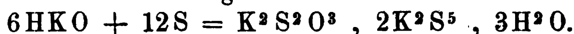


$$2H^2S + K^2 = 2\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S\ ,\ H^2.$$

Es ist gelb oder braun, zerfliesslich, leicht löslich; aus der sehr concentrirten Auflösung schiesst es mit Wasser verbunden in Krystallen an. Es ist ebenso ätzend und alkalisch als das Hydroxyd.

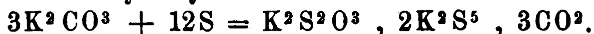
Bisulfuret, K^2S^2 oder KS, Trisulfuret, K^2S^3, Tetrasulfuret, K^2S^4 oder KS^2 sind gelbe oder rothe Verbindungen.

Schmilzt man Kaliumhydroxyd gelinde mit überschüssigem Schwefel, so entsteht ein Gemenge von Kaliumpentasulfuret, K^2S^5, und unterschwefligsaurem Kali.



$$6HKO + 12S = K^2S^2O^3\ ,\ 2K^2S^5\ ,\ 3H^2O.$$

Statt des Hydroxyds wählt man meist kohlensaures Kali.



$$3K^2CO^3 + 12S = K^2S^2O^3\ ,\ 2K^2S^5\ ,\ 3CO^2.$$

Kohlensaures Kali

Ist die Temperatur eine höhere, so zersetzt sich das unterschwefligsaure Kali.



$$4K^2SO^3 = 3K^2S^2O^4\ ,\ K^2S^5.$$

Die Masse besteht dann aus schwefelsaurem Kali und Kaliumpentasulfuret. Sie hat eine grünbraune Farbe, daher ihr Name Schwefelleber (Hepar Sulphuris), und wird zur Herstellung von Schwefelbädern aus rohem kohlensaurem Kali (Potasche) und Schwefel bereitet. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und riecht nach Schwefelwasserstoff, in Wasser löst sie sich mit gelber Farbe auf. Eine solche Auflösung erhält man auch durch Kochen von Kalilauge mit Schwefel; auch hier entstehen Pentasulfuret und unterschwefligsaures Kali. Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Fällung von Schwefel, der fast weiss ist und daher Schwefelmilch heisst.

Kaliumsalze.

Chlorkalium, KCl, findet sich in manchem Steinsalz eingewachsen, und kommt im Meerwasser und in Salzsoolen vor. Krystallisirt gleich jenem in Würfeln, löst sich aber in Wasser unter Abkühlung, und leichter in heissem als in kaltem.

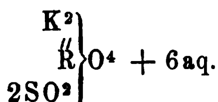
Aus der Mutterlauge des Seesalzes und manchen Kochsalzes krystallisirt Kaliummagnesiumchlorid $\left.\begin{matrix}K\\Mg\end{matrix}\right\}Cl^3$ + 6aq. Dies Doppelsalz kommt im Salzlager von Stassfurth als Carnallit vor; es ist im reinen Zustande luftbeständig, zerfällt aber durch Wasser grossentheils in Chlorkalium,

welches krystallisirt, und in Chlormagnesium, welches in der Mutterlauge bleibt. Es wird in Fabriken auf Chlorkalium verarbeitet.

Bromkalium, KBr, gleicht dem Chlorkalium vollkommen; es wird durch Sättigen von Bromwasserstoffsäure (S. 35) mit kohlensaurem Baryt, und Zerlegung des Brombaryums durch schwefelsaures Kali bereitet.

Jodkalium, KJ, auf gleiche Art aus Jodwasserstoffsäure erhalten, krystallisirt in farblosen oder weissen Würfeln, schmilzt in der Hitze und löst sich leicht in Wasser. Dies und das vorhergehende Salz finden Anwendung als Arzneimittel und in der Photographie.

Schwefelsaures Kali. a. Normales, K^2SO^4, ist ein Nebenprodukt bei chemischen Artbeiten, wird auch aus Potasche gewonnen und ist in manchen Pflanzenaschen (z. B. von Seetang) reichlich vorhanden. Es krystallisirt zweigliedrig und ist etwas schwerlöslich. Mit sehr vielen Sulfaten zweiwerthiger Elemente, z. B. von Mg, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Cu bildet es isomorphe zwei- und eingliedrige Doppelsalze



$$\left.\begin{matrix} K^2 \\ \overset{\prime\prime}{R} \\ 2SO^2 \end{matrix}\right\} O^4 + 6aq.$$

Mit den normalen Sulfaten der sechswerthigen Radikale Al, Fe, Cr bildet es die Alaunarten (S. 209).

Mit schwefelsaurem Natron giebt es isomorphe Mischungen, deren Krystallisation von einer Lichterscheinung begleitet ist.

b. Saures, $(HK)SO^4$, bildet sich aus dem normalen Sulfat durch Zusatz von Schwefelsäure, krystallisirt, ist leicht löslich und reagirt sauer.

Kohlensaures Kali. a. Normales, K^2CO^3. Dieses Salz erhält man ganz rein, wenn man das aus minder reinem dargestellte krystallisirte Bicarbonat erhitzt. Häufig wird es durch Glühen von Weinstein oder durch Erhitzen desselben mit Salpeter oder durch Verpuffen von Salpeter mit Kohle bereitet. Weiss, schmelzbar, zerfliesslich, leicht löslich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch.

Durch das Verbrennen von Pflanzen erhält man Asche, d. h. die unorganischen Stoffe, bestehend aus Chloriden, Carbonaten, Sulfaten, Silikaten, Phosphaten der Alkalien,

von Kalk und Magnesia. Die Asche mancher Pflanzen (Laubhölzer) ist besonders reich an kohlensaurem Kali. Durch Wasser löst sich dasselbe, freilich neben Chlorkalium, schwefelsaurem und kieselsaurem Kali und etwas der entsprechenden Natronsalze auf; ein solcher Auszug heisst Lauge, und findet vielfache technische Anwendung. Durch Zusatz von gebranntem Kalk wird die Lauge (d. h. das kohlensaure Kali derselben) ätzend (es wird Kaliumhydroxyd, Aetzkali, gebildet). In holzreichen Ländern wird noch jetzt Holz verbrannt, die Asche ausgelaugt und die Lauge zur Trockne abgedampft. Die durch Glühen entwässerte Masse heisst Potasche, und ihr Werth beruht wesentlich auf ihrem Gehalt an kohlensaurem Kali. Sie war früher das Hauptmaterial für die Darstellung von Kalisalzen, Glas, Alaun, Seife etc., ist aber jetzt theils durch andere Kalisalze, theils durch Natron und Ammoniak in vielen Fällen ersetzt. Zieht man Potasche mit wenig Wasser aus, so löst sich vorzugsweise das kohlensaure Kali.

b. Bicarbonat, $HKCO^3$, wird wie das Natronbicarbonat erhalten, krystallisirt, löst sich leicht in Wasser, ist neutral, zersetzt sich bei 160° in K^2CO^3, Wasser und Kohlensäure, und verhält sich ebenso beim Kochen seiner Lösung.

Salpetersaures Kali, KNO^3. Salpeter (Kalisalpeter). Dieses Salz bildet sich, wenn organische stickstoffhaltige Körper bei Gegenwart von Kali faulen; das Ammoniak liefert Salpetersäure, welche salpetersaures Kali bildet. Das Salz wittert dann aus dem Boden aus und wird direkt oder durch Ausziehen mit Wasser gewonnen (Ostindien, Ungarn). Derselbe Vorgang tritt bei der künstlichen Salpeterbildung in Faulhaufen, Viehställen etc. ein, aber der Rohsalpeter enthält überdies Nitrate von Kalk und Magnesia, welche man durch Zusatz von Kalisalzen (Aschenlauge) zu seiner Lösung zersetzt. Ausserdem enthält er Chlornatrium und färbende organische Stoffe, von denen er durch besondere Reinigungsmethoden befreit werden muss. Er krystallisirt zweigliedrig, in der Form des Aragonits, schmilzt in der Hitze, verwandelt sich dann in salpetrigsaures Kali (Sauerstoff wird frei) und löst sich in 7,7 Th. Wasser von 0°, viel reichlicher aber in

der Wärme auf. Mit brennbaren Körpern (Kohle, Schwefel, Phosphor ec.) erhitzt, verpufft oder detonirt er.

Der Kalisalpeter dient vorzüglich zur Fabrikation des Schiesspulvers, eines Gemenges von ihm mit Schwefel und Kohle, dessen Wirksamkeit auf der reichlichen und momentanen Entwicklung von Stickgas und Kohlensäure beim Abbrennen beruht.

Chlorsaures Kali, $KClO^3$. Die Bildung dieses Salzes durch die Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Kaliumhydroxyd oder kohlensaurem Kali s. S. 55. Wegen seiner Schwerlöslichkeit scheidet es sich in Krystallen ab, während das Chlorkalium aufgelöst bleibt. Vortheilhafter ist es, Kalkmilch mit Chlor zu sättigen, und den chlorsauren Kalk durch Chlorkalium zu zerlegen.



$$CaCl^2O^6 + 2KCl = 2KClO^3, CaCl^2.$$

Chlorsaurer Kalk

Das chlorsaure Kali krystallisirt zwei- und eingliedrig, bildet gewöhnlich dünne Blättchen und löst sich in 16 Th. kalten Wassers. Sein Verhalten in der Hitze s. S. 40 und S. 55. Mit brennbaren Körpern erhitzt, gerieben oder geschlagen, detonirt es sehr heftig, weshalb man es niemals mit Schwefel, Schwefelmetallen, Kohle etc. reiben darf. Es wird bei der Anfertigung von Zündwaaren gebraucht.

Kieselsaures Kali. Das beim Natron Gesagte gilt auch hier. Das Kali-Wasserglas gleicht dem Natron-Wasserglase vollkommen. Kalisilikate machen einen Bestandtheil der wichtigsten Mineralien aus; so ist der gemeine Feldspath oder Orthoklas $K^2AlSi^6O^{16}$; der Leucit der Vesuvlaven ist $K^2AlSi^4O^{12}$. Durch das Verwittern solcher Mineralien gelangen Kalisalze in die Gewässer und die oberen Erdschichten, wo die Pflanzen sie aufnehmen.

Rubidium. Cäsium.

Die Salze beider begleiten in sehr kleiner Menge die des Lithiums, Kaliums und Natriums in Mineralien, Wässern (Salzsoolen), Pflanzenaschen. Sie sind isomorph mit jenen übrigen, und wurden 1860 durch Bunsen und Kirchhoff zuerst dadurch nachgewiesen, dass ihre Salze, in einer Flamme verflüchtigt, in dem Spectrum eigenthümliche blaue und rothe Linien geben.

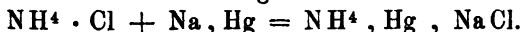
Ammonium.

At. = NH^4 = Am = 18.

Das Ammonium ist ein zusammengesetztes elektropositives Radikal (Metall). Man erhält es durch Behandlung von Chlorammonium mit Kaliumammonium oder Natriumammonium in zugeschmolzenen Glasröhren. Dunkelblaue metallglänzende Flüssigkeit, welche Quecksilber auflöst, sich aber bald wieder in Ammoniak und Wasserstoff zersetzt.

Metallammonium. In das Ammonium kann an Stelle eines Atoms H 1 At. eines einwerthigen Metalls eintreten, jedoch sind die Verbindungen nur unter höherem Druck in zugeschmolzenen Röhren zu erhalten, und zersetzen sich freiwillig in das Metall und Ammoniak. Kaliumammonium, $\left.\begin{matrix}H^3\\K\end{matrix}\right\}N$, erhält man durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Kalium unter den erwähnten Verhältnissen als dunkelrothe flüssige Masse. Ebenso bildet sich Natriumammonium von gleichem Ansehen. Findet die Einwirkung des K oder Na auf Ammoniak bei Gegenwart eines Salzes von Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cu oder Hg statt, so entsteht eine flüssige Legirung $\left.\begin{matrix}\overset{''}{R}\\H^6\end{matrix}\right\}N^2$ *) von blauer Farbe, welche aber immer wieder in Metall und Ammoniak zerfällt.

Quecksilberammonium (Ammoniumamalgam) bildet sich, wenn man Natriumamalgam in eine concentrirte Auflösung von Chlorammonium legt.



$$NH^4 \cdot Cl + Na, Hg = NH^4, Hg, NaCl.$$

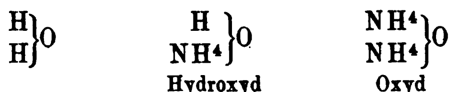
Oder wenn man wässriges Ammoniak über Quecksilber bringt, in jenes den positiven, in dieses den negativen Pol einer galvanischen Combination taucht. Das ammoniumhaltige Quecksilber bildet eine dickflüssige Masse, die in hohen Kältegraden dunkelgrau und spröde wird, sich aber freiwillig in Quecksilber, Ammoniak (2 Vol.) und Wasserstoff (1 Vol.) zersetzt.

---

*) Ein solches Metallammonium eines zweiwerthigen Metalls ist ein Diammonium (2 Mol. NH^4); 2 H sind durch $\overset{''}{R}$ vertreten.

Ammoniumhydroxyd, HAmO.
Ammoniumoxyd, Am^2O.

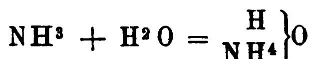
Nach Analogie der Verbindungen einfacher Radikale (Kalium, Natrium etc.) muss die Existenz eines Hydroxyds und eines Oxyds vom Ammonium angenommen werden, welche sich wie Kaliumhydroxyd zu Kaliumoxyd (Kali) verhalten. Das erste ist 1 Mol. Wasser, in welchem 1 At. H durch Ammonium ersetzt ist; das zweite ist ein solches, bei welchem beide At. H diesen Ersatz erfahren haben.



$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\NH^4\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}NH^4\\NH^4\end{matrix}\right\}O$$

Hydroxyd — Oxyd

Das Hydroxyd, NH^5O, ist die Basis der Ammoniumsalze, es ist gleichsam $NH^3 + H^2O$; das Ammoniumoxyd, N^2H^8O, ist gleichsam $2NH^3 + H^2O$. Beide Körper sind unbekannt, der erste aber muss in dem wässrigen Ammoniak enthalten sein, d. h. Ammoniak muss Wasser zersetzen können,



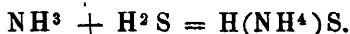
$$NH^3 + H^2O = \left.\begin{matrix}H\\NH^4\end{matrix}\right\}O$$

Statt seiner treten immer jene beiden auf. Sonst aber hat die Auflösung in Bezug auf Reaktion und Verhalten gegen Säuren ganz ähnliche Eigenschaften wie die der übrigen Hydroxyde.

Lässt man Ammoniakgas in zugeschmolzenen Röhren auf ein Gemenge von Kaliumhydroxyd und Kalium wirken, so bildet sich eine feste weisse Masse, die vielleicht Kaliumammoniumoxyd ist.

Ammoniumhydrosulfür.
Schwefelammonium.

Gleiche Vol. Ammoniak und Schwefelwasserstoff wirken auf einander und geben farblose, sehr flüchtige Krystalle. Leitet man Schwefelwasserstoff in wässriges Ammoniak, so wird es absorbirt und man erhält eine Auflösung jener Krystalle, oder des dem Hydroxyd entsprechenden A m m o n i u m - h y d r o s u l f ü r s, HAmS, der Basis der Sulfosalze des Ammoniums.



$$NH^3 + H^2S = H(NH^4)S.$$

Die farblose Auflösung, welche als Reagens zur Fällung von Metallen viel gebraucht wird, färbt sich beim Luftzutritt gelb.

Ammoniumsulfuret, $Am^2S = N^2H^8S$, bildet sich durch Zusammenbringen von 1 Vol. Schwefelwasserstoff mit 2 Vol. Ammoniak bei — 20° in farblosen Krystallen, die sich leicht in Ammoniak und Ammoniumhydrosulfür zersetzen.



$$N^2H^8S = NH^3\ ,\ NH^5S.$$

Es giebt auch ein gelbrothes krystallisirtes Pentasulfuret, $Am^2S^5 = N^2H^8S^5$.

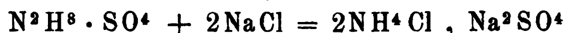
Ammoniumsalze (Ammoniaksalze).

Chlorammonium, AmCl, (Salmiak) bildet sich beim Vermischen von Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas als festes weisses Salz.



$$HCl + H^3N = NH^4 \cdot Cl.$$

Oder durch Neutralisiren wässriger Säure mit wässrigem Ammoniak. Der Salmiak wird im Grossen dargestellt aus den ammoniakhaltigen Flüssigkeiten, welche bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper entstehen (z. B. aus dem Theerwasser der Steinkohlen in Gasfabriken), indem man sie entweder direkt mit roher Chlorwasserstoffsäure sättigt, oder dadurch, dass man sie mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das schwefelsaure Ammoniak durch Kochsalz zerlegt, und durch Abdampfen und Krystallisiren zuerst schwefelsaures Natron, dann den Salmiak gewinnt.



$$N^2H^8 \cdot SO^4 + 2NaCl = 2NH^4Cl\ ,\ Na^2SO^4$$

Schwefelsaures Ammoniak — Schwefelsaures Natron

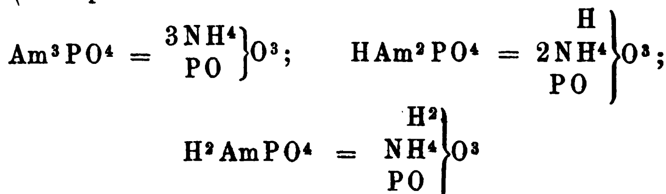
In jedem Fall muss das Salz sublimirt werden, wenn man es rein erhalten will. Salmiak findet sich auch als Sublimationsprodukt aus Laven, in Solfataren, und in den rohen Borsäurelaugen Toscanas. Er krystallisirt in den Formen des regulären Systems, bildet als Sublimat faserige zähe Massen, verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zerfällt aber in starker Hitze in ein Gemenge von Ammoniak- und Chlorwasserstoffgas, welche sich beim Sinken der Temperatur wieder zu Chlorammonium verbinden. Er schmeckt scharf, löst sich leicht in Wasser unter starker

Abkühlung, und findet als Arzneimittel, in der Färberei u. s. w. Anwendung.

Schwefelsaures Ammoniak, Am^2SO^4, ist isomorph mit schwefelsaurem Kali.

Salpetersaures Ammoniak, $AmNO^3$, $= \left.\begin{matrix} NH^4 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O = H^4N^2O^3$, zersetzt sich beim Erhitzen in Stickstoffoxydul und Wasser (S. 88).

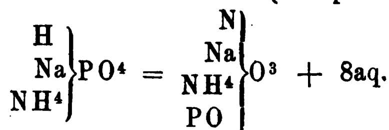
Phosphorsaures Ammoniak. Die drei Salze



$$Am^3PO^4 = \left.\begin{matrix} 3NH^4 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3; \quad HAm^2PO^4 = \left.\begin{matrix} H \\ 2NH^4 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3;$$

$$H^2AmPO^4 = \left.\begin{matrix} H^2 \\ NH^4 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3$$

haben die Formen der entsprechenden Kalisalze. Löst man 1 Th. Chlorammonium und 6 Th. phosphorsaures Natron (HNa^2PO^4) in heissem Wasser auf, so krystallisirt *phosphorsaures Ammoniak-Natron* (Phosphorsalz)



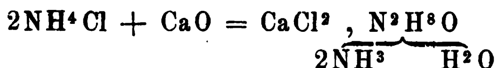
$$\left.\begin{matrix} H \\ Na \\ NH^4 \end{matrix}\right\} PO^4 = \left.\begin{matrix} N \\ Na \\ NH^4 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3 + 8aq.$$

Dies Salz krystallisirt aus gefaultem Harn beim Abdampfen. Es liefert beim Erhitzen Wasser, Ammoniak und hinterlässt metaphosphorsaures Natron als ein klares Glas, welches bei Löthrohrversuchen gebraucht wird.

Kohlensaures Ammoniak. Destillirt man Thierstoffe, so sublimirt ein festes aber unreines kohlensaures Ammoniak. Rein erhält man es durch Sublimation von Salmiak mit Kreide (kohlensaurem Kalk). Es ist ein Sesquicarbonat, $Am^4C^3O^8$, und bildet eine weisse, leicht lösliche Salzmasse, die nach Ammoniak riecht, und sich allmälig in das Bicarbonat $HAmCO^3$ verwandelt, welches mit dem Kalibicarbonat isomorph ist.

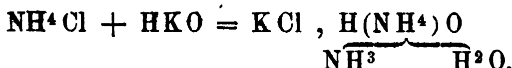
Alle Ammoniumsalze werden durch die Oxyde und die Hydroxyde der Alkali- und Erdmetalle unter Entwicklung

von Ammoniak zersetzt. Die Oxyde bilden Ammoniumoxyd, welches sich in Ammoniak und Wasser zersetzt; z. B.



$$2NH^4Cl + CaO = CaCl^2 \;,\; \underbrace{N^2H^8O}_{2NH^3 \quad H^2O}$$

Die Hydroxyde bilden Ammoniumhydroxyd, welches dieselbe Zersetzung erleidet.



$$NH^4Cl + HKO = KCl \;,\; \underbrace{H(NH^4)O}_{NH^3 \quad H^2O}.$$

Metallammoniumverbindungen.

Wie schon angeführt, lässt sich 1 At. Wasserstoff im Ammonium durch 1 At. K oder Na ersetzen; ebenso 2H in 2 Mol. durch 1 At. eines zweiwerthigen Metalls, z. B. Ba, Hg. Wichtiger als diese kaum bekannten Ammoniummoleküle selbst sind ihre Verbindungen. Man kennt solche, in welchen 2H des Ammoniums durch Hg, Cu, 4H durch Pt, Ir, Pd etc., 6H durch Co ersetzt sind, und nennt solche Ammoniummoleküle Mercurammon, Cuprammon, Platinammon, Kobaltammon u. s. w. Ja es ist mehrfach gelungen, durch Entziehen von Wasserstoff die betreffenden Amine darzustellen, d. h. diejenigen Körper, welche sich zu jenen Ammoniummolekülen verhalten wie NH^3 zu NH^4. Alle diese Verbindungen können hier nur angedeutet werden.

Mercurammon. Setzt man Quecksilberchlorid zu Ammoniak, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher unter dem Namen weisser Präcipitat officinell ist. Dieser Körper ist Mercurammonchlorid, $N\left\{\begin{matrix}H^2\\Hg\end{matrix}\right. \cdot Cl$; beim Erhitzen schmilzt er nicht, zersetzt sich aber in Quecksilberchlorür, Ammoniak und Stickstoff. Durch Kalilauge verwandelt er sich in gelbes Oxychlorid, wobei die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak frei wird. Ein analoges braunes Oxyjodid erhält man durch Kochen von Quecksilberjodid mit Ammoniak. Bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Quecksilberchlorid bildet sich ein in der Hitze schmelzbarer weisser Präcipitat, welcher Mercurdiammonchlorid ist, $N^2\left\}\begin{matrix}H^6\\Hg\end{matrix}\right. \cdot Cl^2$.

Die Einwirkung des gasförmigen Ammoniaks auf gelbes Quecksilberoxyd veranlasst die Entstehung verschiedener Verbindungen. Bei 100—150° bildet sich ein brauner Körper, N^2Hg^3, Trimercurdiamin; bei niederer Temperatur und Ausschluss des Lichts gelbes Dimercurammonhydroxyd, $\left.\begin{matrix}H\\NHg^2\end{matrix}\right\}O$ + aq, welches durch Erwärmen das Wasser verliert, und schliesslich in Wasser und braunes Anhydrid, Dimercurammonoxyd, $(NHg^2)^2O$, zerfällt. Alle diese Körper detoniren beim Erhitzen und Reiben, zum Theil äusserst heftig.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Kobaltsalze entstehen rothe, und bei Luftzutritt durch Aufnahme von Sauerstoff braune, rothe und gelbe Salze, welche ein Kobaltammonium enthalten.

Aus Platinchlorür und Ammoniak bildet sich ein grüner Körper, welcher der Ausgangspunkt einer grossen Reihe sehr ausgezeichneter Platinammoniumverbindungen geworden ist.



Gesetze, Theorien und Ansichten in der Chemie.*)

(3—7.) In der Chemie giebt es zwei Gesetze von allgemeiner Gültigkeit, wonach die Verbindung der Körper erfolgt:

1. das Gesetz der einfachen Gasvolume, und
2. das Gesetz der bestimmten (einfachen und vielfachen) Verbindungsgewichte oder der Aequivalente.

Nennt man Gas-Volumgewichte die Gewichte gleicher Vol. der Gase, so sind die Gas-V.G. der Elemente oder deren Vielfache zugleich die Verbindungs-G. der betreffenden Körper.

Einfache Gase und zusammengesetzte Gase (gasförmige Verbindungen) haben dieselben physikalischen Eigenschaften. Diese letzteren führen zu der Annahme: Gleiche Volume aller Gase enthalten eine gleiche Anzahl kleinster Massentheilchen oder Moleküle (physische Atome), d. h. Theilchen, welche für physische Kräfte als untheilbar gedacht werden. Das Gewicht eines Moleküls oder einer beliebig grossen, für alle Körper aber gleich zu denkenden Zahl von Molekülen heisst das Molekulargewicht des betreffenden Körpers.

Die Gas-V. G. verhalten sich also wie die Mol.-Gewichte; bei der nämlichen Einheit sind beide gleich.

Da aber die zusammengesetzten Gase aus zwei, drei oder mehr Elementen bestehen, so sind ihre Moleküle durch chemische Kräfte theilbar; ihre materiell verschiedenen Theilchen heissen Atome.

Physische und chemische Gründe führen zu der weiteren

---

*) Die beigefügten Zahlen deuten an, dass der Text eine Ausführung der betreffenden Stellen der Einleitung sei.

Annahme, dass auch die Mol. der zur Zeit so genannten Elemente Gruppen von mindestens zwei Atomen seien. Im Allgemeinen wird vorausgesetzt, dass alle elementaren Moleküle eine gleiche Zahl von Atomen enthalten, und blos der Einfachheit wegen diese Zahl = 2 genommen.

Die Atomgewichte der Elemente verhalten sich also wie die Mol.-Gew. derselben; letztere sind doppelt so gross als jene. Sie verhalten sich aber auch wie die Gas-V. G. und gleiche Volume einfacher Gase enthalten eine gleiche Anzahl von Atomen.

Beispiel.

Wiegt 1 Vol. Wasserstoff = 1, so wiegt 1 Vol. Sauerstoff = 16. — Die Gas-V. G. beider Elemente sind = 1 : 16.

Die Mol. G. von Wasserstoff und Sauerstoff sind also ebenfalls = 1 : 16.

Ist 1 Mol. Wasserstoff = 2 At., und 1 Mol. Sauerstoff = 2 At., so verhalten sich auch die Atg. beider = 1 : 16.

Ist ein Vol. Wasserstoff = 1 und 1 At. Wasserstoff ebenfalls = 1, so ist 1 Vol. = 1 At. Sauerstoff = 16.

Auf dieselbe Einheit bezogen, sind also die Gas-V. G. zugleich die Atomgewichte der Körper.*)

Da nun 1 Mol. Wasserstoff = 2 At. = 2 ist, so ist 1 Mol. Sauerstoff = 32.

Wasserstoff und Sauerstoff verbindeu sich in dem Verhältniss von 2 Vol. und 1 Vol., d. h. von 2 At. und 1 At., oder von 2 Gth. und 16 Gth.; die 18 Gth. Wasser, welche daraus hervorgehen, nehmen in Gasform den Raum von 2 Vol. Wasserstoff ein; sie stellen also 1 Mol. Wasser dar, und dieses Mol. ist = 2 Vol. Wassergas.

Das Atomgewicht eines jeden Elements wird durch ein Zeichen (Symbol) ausgedrückt, und die Einheit der Atomgewichte ist das Wasserstoffatom (H).

H	=	1	= 1 At.	= 1	Vol.	Wasserstoff.
O	=	16	= 1 „	= 1	„	Sauerstoff.
H^2	=	2	= 1 Mol.	= 2	„	Wasserstoff.
O^2	=	32	= 1 „	= 2	„	Sauerstoff.

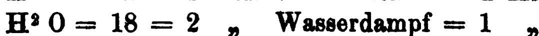
*) Wir werden weiterhin sehen, dass dies doch nicht allgemein gilt; dass 1 Vol. Phosphor- oder Arsengas = 2 At., 1 Vol. Quecksilber- oder Kadmiumgas = 1 At. ist. Also 1 Mol. jener = 4 At. 1 Mol. dieser = 1 At.

Die Vereinigung der Symbole mehrerer Elemente liefert die chemische Formel einer Verbindung. Eine solche Formel bezeichnet ein Mol. oder die Zahl und das Gewicht der verbundenen Atome.


$H^2O = 18 = 1$ Mol. Wasser.

Die Formeln sind also Molekularformeln; sie drücken diejenigen Gewichtsmengen der betreffenden Körper aus, welche in Gasform gleiche Räume erfüllen, und diese Räume sind = 2 Vol. Wasserstoff oder eines anderen einfachen Gases.


$H^2 = 2 = 2$ Vol. Wasserstoff = 1 Mol.


$H^2O = 18 = 2$ „ Wasserdampf = 1 „


$O^2 = 32 = 2$ „ Sauerstoff = 1 „

Das Gas-V. G. des Chlors ist = 35,5, das des Stickstoffs = 14. Ist also 1 At. Wasserstoff = H = 1, so ist 1 At. Chlor = Cl = 35,5, und 1 At. Stickstoff = N = 14.

1 Vol. Wasserstoff verbindet sich mit 1 Vol. Chlor. Chlorwasserstoff ist also = HCl, und enthält je 1 At. beider Elemente.

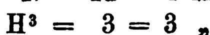

H = 1,


Cl = 35,5 = 1 At. $Cl^2 = 71 = 1$ Mol.


HCl = 36,5 = 1 Mol. = 2 Vol. (1 Vol. = 18,25).

3 Vol. Wasserstoff verbinden sich mit 1 Vol. Stickstoff zu Ammoniak. Das Mol. desselben enthält also 3 At. Wasserstoff und 1 At. Stickstoff.


N = 14 = 1 At. $N^2 = 28 = 1$ Mol.


$H^3 = 3 = 3$ „


$H^3N = 17 = 1$ Mol. = 2 Vol. (1 Vol. = 8,5).

Das Mol. des Wassers, des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks und überhaupt das Mol. einer jeden gasförmigen Verbindung ist = 2 Vol.; das Mol. Gew. eines Körpers ist gleich dem doppelten Gas-V. G. desselben.

18 Gth.	Wasser	erfüllen in Gasform den Raum von	2 Gth. Wasserstoff.
36,5 „	Chlorwasserstoff		32 „ Sauerstoff.
17 „	Ammoniak		71 „ Chlor.

Die chemische Formel einer Verbindung oder ihr Mol. Gew. erfordert zwei Bestimmungen:

a. der relativen Zahl der Atome der einzelnen Elemente;

b. des Gas-V. G. der Verbindung.

Die erstere ergiebt sich, wenn die Elemente in Gasform

die Verbindung bilden, aus dem Volumverhältniss derselben, insofern die Gas-V. G. zugleich die Atg. der Elemente sind, in allen anderen Fällen aus ihrem Gewichtsverhältniss, welches durch die Analyse gefunden wird.

Chlor und Wasserstoff verbinden sich direkt mit einander, und, wie der Versuch lehrt, in dem Verhältniss gleicher Volume. Stickstoff und Wasserstoff hingegen verbinden sich direkt nicht mit einander; hier hat die Analyse aber gelehrt, dass die Verbindung, das Ammoniak, auf 1 Gth. Wasserstoff $4\frac{2}{3}$ Gth. Stickstoff enthält, d. h. 3 gegen 14, und da 1 Vol. = 1 At. Stickstoff = 14 ist, so besteht das Ammoniak aus 1 At. (Vol.) Stickstoff und 3 At. (Vol.) Wasserstoff.

Erfahrungsmässig sind die Gas-V. G. von Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak = 18,25, 9 und 8,5. Gesetzt, sie wären doppelt so gross, d. h. = 36,5—18—17, so würde auch 1 Mol. dieser Verbindungen den doppelten Werth haben, also doppelt so viele Elementaratome enthalten, also

1 Mol. Chlorwasserstoff = $H^2 Cl^2$ = 73 = 2 Vol.
1 „ Wasser = $H^4 O^2$ = 36 = 2 „
1 „ Ammoniak = $H^6 N^2$ = 34 = 2 „

Die Mehrzahl der Elemente ist in Gasform nicht darstellbar; man kennt nicht ihr Gas-V. G., mithin auch nicht ihr Mol.-Gew., selbst ihr Atg. ist von gewissen Annahmen und Voraussetzungen abhängig, und die angenommene Grösse lässt sich nur durch ein allerdings sehr wichtiges physikalisches Gesetz (die specifische Wärme) controliren.

Wenn ein Element eine gasförmige Wasserstoffverbindung bildet, so leitet man sein Atg. aus dieser ab. In den zuvor angeführten Verbindungen dieser Art, HCl — H^2O — H^3N, war die Menge des in dem Mol. mit 1, 2, 3 At. H verbundenen Elements = 1 At. desselben, weil diese Menge zugleich das Gewicht eines Gas-Vol. war. Der Analogie zufolge betrachtet man nun auch dann, wenn das Element gasförmig nicht bekannt ist, diejenige Menge von ihm, welche in 1 Mol. der gasförmigen Wasserstoffverbindung (d. h. in 2 Vol.) mit dem Wasserstoff verbunden ist, als das Gewicht eines Atoms. Bildet dasselbe Element mehrere Wasserstoffverbindungen, so ist sein Atg. diejenige Menge, welche in 2 Vol. = 1 Mol. der wasserstoffreichsten Verbindung enthalten ist.

Der Kohlenstoff ist gasförmig unbekannt; er bildet aber eine Reihe gasförmiger Kohlenwasserstoffe, unter welchen das Sumpfgas am reichsten an Wasserstoff ist. Das Gas-V. G. des Sumpfgases ist = 8, sein Mol. G. also = 16. In 16 Gewthl. enthält es 4 Gewthl. Wasserstoff und 12 Gewthl. Kohlenstoff. Demgemäss ist das Atg. des Kohlenstoffs = C = 12, und das Sumpfgas eine Verbindung von 1 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff = $H^4 C$.

Bei vielen Elementen kennt man aber keine Wasserstoffverbindungen; in diesem Fall wendet man dieselben Schlüsse auf ihre gasförmigen Chlorverbindungen an. Da nämlich, wenn Chlor an die Stelle von Wasserstoff tritt, stets $35{,}5$ Th. Chlor für 1 Th. Wasserstoff eintreten, beide Elemente also zu je einem At. aequivalent sind, so entspricht eine Chlorverbindung gleichsam einer Wasserstoffverbindung des nämlichen Elements.

Untersucht man die Zusammensetzung der folgenden flüchtigen Chlorverbindungen, so findet man

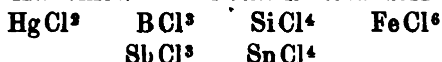
im	35,5 Th. Chlor in Verbindung mit		
Quecksilberchlorid	100	Th.	Quecksilber.
Chlorbor	$3{,}66$	„	Bor.
Antimonchlorid	40	„	Antimon.
Chlorsilicium	7	„	Silicium.
Zinnchlorid	$29{,}5$	„	Zinn.
Eisenchlorid	$18{,}66$	„	Eisen.

Ferner ist

von	das Gas-V. G.	und folglich das Mol. G.	worin enthalten sind			
Quecksilberchlorid	= $135{,}5$	= $271{,}0$	71	Chlor	+ 200	Quecksilber (Hg).
Chlorbor	$58{,}75$	$117{,}5$	$106{,}5$	„	+ 11	Bor (B).
Antimonchlorid	$113{,}25$	$226{,}5$	$106{,}5$	„	+ 120	Antimon (Sb).
Chlorsilicium	$85{,}0$	$170{,}0$	142	„	+ 28	Silicium (Si).
Zinnchlorid	$130{,}0$	$260{,}0$	142	„	+ 118	Zinn (Sn).
Eisenchlorid	$162{,}5$	$325{,}0$	213	„	+ 112	Eisen (Fe).

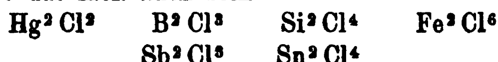
Die letzten Zahlen sind mithin die Atomgewichte der Elemente, oder vielmehr sie werden als solche betrachtet, so dass in dem Mol. des Chlorids 1 At. verbunden ist mit $71 = 2 \cdot 35{,}5 = 2$ At., oder mit $106{,}5 = 3 \cdot 35{,}5 = 3$ At.,

oder mit 142 = 4 · 35,5 = 4 At., oder endlich mit 213 = 6 · 35,5 = 6 At. Chlor. Die Formeln sind demnach



$HgCl^2$ BCl^3 $SiCl^4$ $FeCl^6$
$SbCl^3$ $SnCl^4$

Man darf jedoch nicht vergessen, dass lediglich die Zahl der Chloratome in dem Mol. dieser Chloride feststeht, während es eine blosse Annahme ist, die mit 2—3—4—6 At. Chlor verbundene Menge des Elements sei das Gewicht eines Atoms, darauf gegründet, dass dies die an Chlor reichsten Verbindungen jener Elemente sind. An und für sich betrachtet, könnte das Mol. auch sein



Hg^2Cl^2 B^2Cl^3 Si^2Cl^4 Fe^2Cl^6
Sb^2Cl^3 Sn^2Cl^4

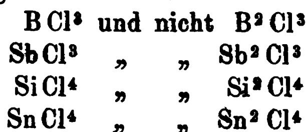
Es existirt noch eine zweite Verbindung von Chlor und Quecksilber, das Quecksilberchlorür. In ihm sind 35,5 Th. Chlor mit 200 Th. Quecksilber verbunden. Sein Gas-V. G. ist = 117,75, sein Mol. G. also = 235,5 und in 235,5 Th. sind 35,5 Chlor mit 200 Th. Quecksilber verbunden. Es ist folglich = HgCl, und würde aus rein chemischen Gründen ebensowohl = Hg^2Cl sein können.

Allein Quecksilber ist ein flüchtiges Element, sein Gas-V. G. ist bekannt, und = 100 gefunden worden. Der Regel zufolge ist also das Atg. des Quecksilbers = 100, woraus unmittelbar folgt, dass 1 Mol. des Chlorids = Hg^2Cl^2, 1 Mol. des Chlorürs = Hg^2Cl ist.

Nichtsdestoweniger folgen viele Chemiker der ersten Annahme, betrachten das Gass-V. G. des Quecksilbers als eine Ausnahme von der Regel, nehmen sein Atg. = 200, 1 Mol. Chlorid = $HgCl^2$ und 1 Mol. Chlorür HgCl oder vielmehr Hg^2Cl^2, wobei sie abermals eine Ausnahme von der Regel zulassen, dass das Mol. G. (welches im letzten Fall 471 ist) gleich dem Gewicht von 2 Vol. Gas ist. Sie erklären dies durch die Annahme, das Chlorür existire nicht in Gasform, sein Gas sei vielmehr ein Gemenge von 2 Vol. Quecksilberchloridgas und 2 Vol. Quecksilbergas.*)

*) Aber man könnte auch sagen, das Mol. des festen Chlorürs Hg^2Cl^2 sei ein Complex von 2 Gasmolekülen HgCl.

Dass die folgenden Chloride



BCl^3	und	nicht	B^2Cl^3
$SbCl^3$	„	„	Sb^2Cl^3
$SiCl^4$	„	„	Si^2Cl^4
$SnCl^4$	„	„	Sn^2Cl^4

seien, schliesst man für das erste und dritte aus anderweitigen chemischen Gründen, für das zweite und vierte aus der spec. Wärme des Antimons und Zinns.

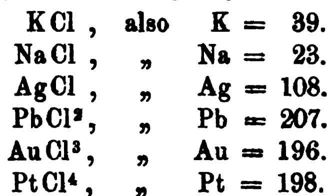
Hinsichtlich des Eisenchlorids aber stimmen in der That Alle darin überein, dass sein Mol. 2 Atome Eisen enthalte, Fe^2Cl^6 sei, so dass das Atg. des Eisens $= \frac{112}{2} = 56$ ist. Es giebt nämlich eine Verbindung aus 35,5 Th. Chlor und 28 Th. Eisen, welche man Eisenchlorür nennt. Ihr Gas-V. G. ist unbekannt, die Grösse ihres Mol. mithin gleichfalls. Auf 112 Th. Eisen enthält sie $142 = 4 \cdot 35{,}5$ Th. Chlor. Wäre das Chlorid $= FeCl^6$, so würde das Chlorür $FeCl^4$ sein. Anderweitige Gründe aber, vornämlich die spec. Wärme, sprechen dafür, dass das Chlorür $FeCl^2$ sei; dann ist die in ihm mit $71 = 2 \cdot 35{,}5$ Th. Chlor verbundene Menge Eisen = 56 Th. = 1 At. Eisen, dann aber ist auch das Chlorid $= Fe^2Cl^6$.

Es giebt endlich eine grosse Zahl von Elementen, die keine Wasserstoffverbindungen liefern, und deren Chlorverbindungen auch nicht flüchtig sind. Ihre Atomgewichte beruhen auf gewissen Voraussetzungen und auf der spec. Wärme.

35,5 Th. Chlor sind verbunden

in	mit		
Chlorkalium	39	Th.	Kalium.
Chlornatrium	23	„	Natrium.
Chlorsilber	108	„	Silber.
Chlorblei	103,5	„	Blei.
Goldchlorid	65,3	„	Gold.
Platinchlorid	49,5	„	Platin.

Aber man schreibt ihre Formeln:



KCl,	also	$K = 39$.
$NaCl$,	„	$Na = 23$.
$AgCl$,	„	$Ag = 108$.
$PbCl^2$,	„	$Pb = 207$.
$AuCl^3$,	„	$Au = 196$.
$PtCl^4$,	„	$Pt = 198$.

Man nimmt also an, dass 1 At. Kalium, Natrium und Silber sich gleich dem Wasserstoff mit 1 At. Chlor verbinde, 1 At. Blei (und viele andere Metalle) mit 2 At. Chlor, 1 At. Gold (gleich Stickstoff, Phosphor, Bor, Antimon etc.) mit 3 At. Chlor, 1 At. Platin endlich (gleich Kohlenstoff, Silicium, Zinn) mit 4 At. Chlor verbunden sei. Diese Annahmen sind eine Folge der vorausgesetzten gleichen Atomenwärme der einzelnen Metalle.

Aus dem Angeführten erhellt, dass die Bestimmung des Atg. solcher Elemente, deren Gas-V. G. unbekannt ist, vornämlich auf physischen Gründen (dem weiterhin zu erwähnenden Gesetz Dulong-Petit's der spec. Wärme) beruht; wir werden jedoch finden (s. Gas-V. G. des Schwefels u. s. w.), dass sie auch bei den gasförmigen nicht immer aus den Gas-V. G. derselben ohne weiteres folgt. So wie die Atomgewichte der Elemente aber jetzt angenommen werden, erscheinen sie als die bestgewählten; nur mit ihrer Hülfe treten viele chemische Prozesse als einfache und analoge hervor.

Wir wenden uns zu den Gas-V. G. zurück, welche die wichtigsten Mittel sind, das At. G. und Mol. G. von Elementen und das Mol. G. von Verbindungen zu bestimmen.

Gasförmige Körper verbinden sich nach einfachen Raumverhältnissen; die Gas-V. G. sind zugleich die Verbindungsgewichte. Die aus der Gewichtsanalyse einer Verbindung folgende Zusammensetzung muss also mit der aus den Gas-V. G. folgenden übereinstimmen. Sehen wir an einem Beispiel, wie weit dies der Fall ist.

Wenn 1 Vol. atmosphärische Luft = 1 ist, so wiegt nach Regnault 1 Vol. Wasserstoff 0,06926 und 1 Vol. Chlor 2,44. Beide Zahlen verhalten sich = 1 : 35,23. Aber weder ein so leichtes Gas wie Wasserstoff, noch ein so schweres und das Material der Gefässe angreifendes Gas wie Chlor lassen sich sehr genau wägen; ausserdem treten noch Correktionen für Druck und Temperatur hinzu, mit einem Worte, solche Gaswägungen können sehr grosse Schärfe nie erreichen. Unvergleichlich genauer sind viele analytische Bestimmungen, so z. B. die des Chlors, und da hat sich denn gefunden, (freilich auf einem Umwege), dass 1 Gewthl. Wasserstoff sich mit 35,5 Th. Chlor verbindet. Dieses Verbindungsgewicht des

Chlors nimmt man nun als das Gas-V. G., corrigirt also das gefundene durch jenes und verfährt so in allen Fällen. Diese corrigirten Gewichte liegen dann weiter den Mol. G. zum Grunde.

Das gefundene Gas-V. G. des Phosphorwasserstoffs ist = 16,6. Die Analyse ergiebt 3 Th. Wasserstoff gegen 31 Th. Phosphor, also das Mol. G. = 34, wovon die Hälfte = 17 ist. Demnach ist das berechnete Gas-V. G. von H^3P = 17.

Je schwerflüchtiger ein Körper ist, je leichter sein Gas sich wieder verdichtet, um so schwerer ist es, sein V. G. in Gasform zu bestimmen. Daher gelten solche Bestimmungen zwar als sehr wichtige und werthvolle, aber doch nur als angenäherte, und es werden ihnen stets die aus den Verbindungsgewichten berechneten substituirt.

Bei Elementen und bei Verbindungen kann der Fall eintreten, dass das V. G. des Gases oder Dampfs mit steigender Temperatur geringer wird, bis es endlich, in einem grösseren Abstand vom Siedepunkt, sich constant zeigt.

So hatten Dumas und Mitscherlich gefunden, dass 1 Vol. Schwefelgas bei einer Temperatur von etwa 500° = 95—100 sei. Da das Atomgewicht des Schwefels unzweifelhaft = 32 ist, so würde 1 Vol. = 96 = 3 At. sein. Als indessen die Wägungen des Schwefelgases später von Deville bei steigender Temperatur wiederholt wurden, ergab sich das V. G. bei 600° nur = 72, bei 700° nur = 40, bei 860° endlich = 32, und von da an zeigte sich keine weitere Aenderung, so dass jetzt der Schwefel sich gleich anderen Elementen dem Gesetz fügt, dass V. G. in Gasform und Atomgewicht gleich sind. Es ist also 1 Mol. Schwefel = 64, aber es scheint, als ob dieses aus je zwei Atomen bestehende Mol. erst bei jener hohen Temperatur entstehe oder sich isolire, während bei minder hoher Temperatur zusammenhängende Gruppen von Schwefelmolekülen in dem Gase vorhanden seien*)

Ausnahmen ganz anderer Art von der Regel, dass das Atomgewicht eines Elements gleich seinem Gas-V. G. ist, bilden Phosphor, Arsen, Quecksilber und Kadmium.

*) Man könnte sagen, dass 1 Mol. Schwefelgas von 500° ein Aggregat von 6 Atomen sei, und sich zuletzt in 3 Moleküle auflöse, deren jedes 2 At. Schwefel enthält.

Das Atomgewicht des Phosphors ist = 31 (P). Demnach sollte 1 Vol. Phosphorgas ebenfalls = 31 sein, allein der Versuch giebt das Doppelte, 62. Daraus folgt, dass 1 Mol. Phosphor = 124 = 4 Atomen ist. Da die Atomgewichtsgrösse = 31 keinem Zweifel unterliegt, so bildet der Phosphor eine Ausnahme von der allgemeinen Regel.

Phosphor und Stickstoff sind chemisch höchst ähnliche Elemente; Phosphorwasserstoff H^3P und Ammoniak H^3N sind analoge Verbindungen; 1 Mol. Ammoniak = H^3N = 17 ist = 2 Vol., die ihm aequivalente Menge Phosphorwasserstoff sind ebenfalls 2 Vol. = 34 = H^3P, mithin ist dies ein Mol. Phosphorwasserstoff. Es ist also anzunehmen, dass die darin enthaltene Menge Phosphor (31) ebenso = 1 Vol. Phosphorgas ist, wie die in 1 Mol. Ammoniak enthaltene Menge Stickstoff (14) 1 Vol. Stickgas ist. Und da für alle anderen gasförmigen Phosphorverbindungen ähnliche Gründe vorhanden sind, so hat man angenommen, dass 1 Vol. Phosphorgas in allen Verbindungen der Regel folge, d. h. = 31 = 1 At. sei, während 1 Vol. Phosphorgas im freien Zustande doppelt so schwer sei.

Aus dem Angeführten ergiebt sich, wie unangemessen es sein würde, im Phosphorwasserstoff $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphorgas ($\frac{62}{2}$ = 31) und 3 Vol. Wasserstoff oder 1 Vol. und 6 Vol. anzunehmen, und seine Formel H^6P^2 zu schreiben; denn damit würde man 68 Th. der Verbindung bezeichnen, welche nicht 1 Mol. sondern 2 Mol. sind.

Wie der Phosphor verhält sich das ihm ganz ähnliche Arsen, dessen At. = As = 75, dessen Gas-V. G. = 150, statt 75 ist.

Das Quecksilber, das einzige bei mittlerer Temperatur flüssige Metall, bildet ein Gas, welches 100mal schwerer als Wasserstoff ist; sein Gas-V. G. ist also = 100. Der Regel nach, sollte sein Atomgewicht gleichfalls 100 sein, allein wir haben schon oben (S. 244) gesehen, dass viele Chemiker 1 At. Quecksilber = Hg = 200 nehmen, wobei sie sich auf die spec. Wärme des Metalls und seiner Verbindungen so wie darauf berufen, dass nur in diesem Fall die den Chlorverbindungen entsprechenden Sauerstoff- und Schwefel-

verbindungen eine Zusammensetzung haben, die der von ähnlichen Körpern analog ist. Ist nämlich Hg = 200, so ist

Quecksilberchlorid = $HgCl^2$ Oxyd = HgO
Quecksilberchlorür = Hg^2Cl^2 Oxydul = Hg^2O

während diese Formeln für Hg = 100 sind:

Hg^2Cl^2 Hg^2O
Hg^2Cl Hg^4O

und in dieser Form für die beiden Oxyde der Analogie entbehren.

Das Quecksilber verhält sich also ebenfalls abnorm, jedoch entgegengesetzt dem Phosphor und Arsen. 1 Atom Quecksilber ist zugleich ein Molekül, und beide sind = 2 Vol. Quecksilbergas. Aber auch beim Quecksilber gilt das abnorme Verhalten nur für den freien Zustand, denn in den flüchtigen Quecksilberverbindungen (mit Chlor, Brom) wiegt 1 Vol. Quecksilbergas 200, hier ist also Atom = Volum.*)

Dem Quecksilber analog verhält sich das Kadmium, dessen Gas-V. G. = 56, dessen Atg. = 112 ist.

Eine genügende Erklärung für diese Erscheinungen, welche auch bei zusammengesetzten (organischen) Radikalen bekannt sind, ist zur Zeit nicht zu geben.

Auch bei Verbindungen ist es Regel, dass 1 Mol. gleich 2 Vol. Gas ist.

Indessen giebt es auch hier gewisse Ausnahmen. Das Anhydrid der arsenigen Säure hat, den Beobachtungen zufolge, ein Gas-V. G. = 200. Nun besteht das Mol. aus 2 At. Arsen = 2 · 75 = 150 und 3 At. Sauerstoff = 3 · 16 = 48 = 198. Offenbar ist also 1 Vol. in Gasform = 1 Mol., während die Regel fordert, dass letzteres = 2 Vol., das Vol. des Gases also = 99 sei. Das Gas dieser Verbindung ist doppelt so dicht, als es sein sollte.

Das Gas des Chlorammoniums (Salmiaks) hat ein V. G. = 13,375, während das Mol. = NH^4Cl = 53,5 ist. Mithin ist ein Mol. = vier Vol., anstatt zwei. Ebenso verhalten sich Brom-, Jod- und Cyanammonium. Die Ansich-

*) 1 Mol. Quecksilber = 1 At. heisst weiter nichts als: in 1 Mol. Wasserstoff etc. sind doppelt so viele Atome enthalten, als in 1 Mol. Quecksilber; über die absolute Anzahl lässt sich nichts sagen.

ten über den Grund dieser Erscheinung sind getheilt: die Mehrzahl der Chemiker nimmt an, dass Verbindungen wie Chlorammonium in Gasform nicht bestehen können, sondern dass ihr Gas oder Dampf ein Gemenge sei; Chlorammonium, gleichsam = $NH^3 \cdot HCl$, bilde ein Gemenge von Ammoniak (2 Vol. = 17) und Chlorwasserstoff (2 Vol. = 36,5), welche bei sinkender Temperatur sich wieder zu Chlorammonium vereinigen. Andere glauben, dass eine derartige Zersetzung (Dissociation) sich nur auf einen kleinen Theil der ganzen Masse beschränke, dass das Gas solcher Körper aus Complexen von je zwei Mol. bestehe, so dass eine Ausdehnung von 2 Vol. auf 4 Vol. erfolge; in umgekehrter Art finde bei anderen (arsenige Säure) eine Verdichtung des Moleküls statt.

(8.) Dulong und Petit stellten im Jahre 1819 das Gesetz auf: die specifische Wärme der festen Elemente verhält sich umgekehrt wie ihre Atomgewichte. Das Produkt aus beiden ist eine und dieselbe (constante) Zahl.

Die ausgedehnten und genauen Versuche Regnault's über die specifische Wärme der Elemente haben jenes Gesetz bestätigt. Ist also a das Atg. eines Elements, s dessen specifische Wärme, und jene constante Zahl = n, so ist

$$a \cdot s = n, \; a = \frac{n}{s}, \; s = \frac{n}{a}.$$

In dieser Art würde die specifische Wärme ein Mittel sein, das Atg. eines Elements zu berechnen, gleichwie umgekehrt aus dem Atg. sich die specif. Wärme würde ableiten lassen. Wenn dies indessen nicht in aller Strenge richtig ist, so ist der Grund der: die durch chemische Methoden bestimmten Atomgewichte sind nicht absolut richtig; der Grad ihrer Genauigkeit hängt von der Reinheit der Körper und von den Methoden ab, dagegen sind sie unabhängig von dem Molekularzustande der Körper, der Temperatur und äusseren Einflüssen überhaupt. Die physikalischen Hülfsmittel zur Bestimmung der specifischen Wärme sind ebenfalls nicht geeignet, vollkommen genaue Resultate zu geben; ausserdem aber schliessen diese Resultate noch mehr als die specifische Wärme des Körpers in sich, so insbesondere die Wärme,

welche verschwindet, während der Körper durchs Erwärmen sich ausdehnt oder Molekularänderungen als Folge derselben in ihm vorgehen*). Körper, welche im amorphen und krystallisirten Zustande existiren, oder in letzterem heteromorph sind, können durch Temperaturänderungen auch ihren Molekularzustand ändern, und demgemäss verschiedene specif. Wärmen ergeben. Mit einem Wort, der Werth für letztere ist eine Approximation, das Gesetz von Dulong und Petit ist gleichfalls eine solche, das Produkt aus der specif. Wärme und dem Atg. ist eine in gewissen Grenzen schwankende Grösse, und der eine Faktor kann nicht zur scharfen Ermittlung des anderen dienen. Dennoch hat dieses Gesetz für die Chemie eine hohe Wichtigkeit, weil es zu erkennen giebt, dass das Atg. eines Elements weder das nfache noch das $^1/_n$fache sein kann.

Die nachfolgende Tabelle giebt die Atg. und die specif. Wärme von Elementen (letztere nach Regnault's Bestimmung) sowie das Produkt aus beiden.

	Atg.	Sp. W.	Prod.
Br (fest)	80	0,084	6,74
J	127	0,054	6,88
S	32	0,2026	6,48
Se	79	0,076	6,00
		0,086**)	6,79
Te	128	0,0515	6,60
P	31	0,1887	5,85
As	75	0,0814	6,10
Sb	120	0,0508	6,20
Bi	208	0,0308	6,40
Sn	118	0,0562	6,63
Mo	92	0,0722	6,64
W	184	0,0334	6,14
Pt	198	0,0324	6,42
Au	196	0,0324	6,35

*) Bekanntlich differirt die spec. W. eines Körpers bei niederen und höheren Temperaturen

**) Metallisches Se nach Neumann.

	Atg.		Sp. W.	Prod.
Ag	108		0,057	6,15
Hg	200	flüssig	0,0333	6,66
		fest	0,0247	4,94
Cu	63,4		0,095	6,02
Pb	207		0,0314	6,50
Cd	112		0,0567	6,36
Zn	65		0,0955	6,20
Fe	56		0,1138	6,38
Mn	55		0,1217	6,56
Ni	58		0,1075	6,24
Co	59		0,1073	6,33
Al	27,6		0,2143	5,91
Mg	24		0,25	6,00
Li	7		0,9408	6,58
Na	23		0,2934	6,75
K	39		0,1695	6,61
			Mittel =	6,33

Einige wenige Elemente zeigen eine merkwürdige Abweichung von der Regel:

C	12	Diamant	0,1469	2,16
		Graphit	0,2019	2,42
B	11	krystall.	0,250	2,75
		graphitart.	0,235	2,59
Si	28	krystall.	0,177	4,96

Es ist möglich, dass diese Körper im freien Zustande molekulare Aggregate darstellen, welche von den chemischen Atomen derselben in ihren Verbindungen verschieden sind. Aus gewissen Versuchen ist der Schluss erlaubt, dass das Kohlenstoffatom des Graphits = 33 sei; diese Zahl giebt mit der specif. Wärme in der That das Produkt 6,66.

Diejenigen unter den angeführten Elementen, deren Gas-V. G. bestimmt ist, erlauben demnach eine zwiefache Atomgewichtsbestimmung. Es sind folgende:

	Gas-V.G. = ½ Mol.	Therm. Atg.
Brom	80	80
Jod	127	127
Schwefel	32	32

	Gas-V. G. = ½ Mol.	Therm. Atg.
Tellur	128	128
Phosphor	62	31
Arsen	150	75
Quecksilber	100	200
Kadmium	56	112

1 Mol. Br, J, S, Te ist also = 2 At., 1 Mol. P oder As ist = 4 At., 1 Mol. Hg oder Cd ist = 1 Atom.

Wenn das Produkt aus der specif. Wärme und dem Atg. für alle Elemente wirklich dieselbe Grösse ist (Atomwärme), so sind die Atomgewichte zugleich thermische Aequivalente, d. h. die Elemente bedürfen, im Verhältniss ihrer Atg. genommen, zur Erwärmung um dieselbe Grösse, gleicher Wärmemengen.

Nach den vorhandenen Untersuchungen von Neumann, Regnault und Kopp ist die specif. Wärme der Verbindungen gleich der Summe der specif. Wärme der in dem Mol. vereinigten Atome.

	Mol. G.	Spec. W.	Atomwärme
$PbBr^2$	367	0,0533	19,6
PbJ^2	461	0,0427	19,68

Atomwärme von Pb = 6,50 = 6,50
„ „ Br^2 = 13,48 J^2 = 13,76
19,98 20,26

Die Atomwärme eines Moleküls, dividirt durch die Zahl der Atome, giebt die constante Zahl (etwa 6,5); oder, dividirt durch letztere, giebt sie die Zahl der Atome, was eine wichtige Controle für die Molekulargrösse sein würde.

Ferner hat man gefunden, dass die Atomwärme analog zusammengesetzter Moleküle nahe dieselbe Grösse ist.

	Mol. G.	Spec. W.	Atomwärme
$HgCl^2$	271	0,0689	18,67
HgJ^2	454	0,042	19,06

in naher Uebereinstimmung mit $PbBr^2$ und PbJ^2.

Ebenso

$SiCl^4$	170	0,1907	32,4
$TiCl^4$	190	0,1813	34,4
$SnCl^4$	260	0,1413	36,7

Wenn auch das Dulong-Petit'sche Gesetz auf Elemente von niederem Atg. für jetzt nicht anwendbar ist, so bleibt es doch für die Mehrzahl die Hauptstütze der Atg.-Bestimmungen. Aus ihm folgt, dass die Mol. des Eisen- und Aluminiumchlorids 2 At. Metall enthalten, wie im früheren schon bemerkt wurde.

(9.) Wenn die Atomgewichte der Elemente festgestellt sind, so folgt aus der durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung die relative Zahl der Atome in dem Mol. der Verbindungen.

Unter den vielfachen Umwandlungs- oder Zersetzungsprozessen giebt es eine grosse Zahl solcher, bei denen auf eine Verbindung ein Körper wirkt, welcher einen Bestandtheil ausscheidet, selbst aber für denselben eintritt, seine Stelle einnimmt, ihn ersetzt. Einen solchen Vorgang nennt man Substitution. Die relativen Gewichtsmengen des ein- und austretenden Körpers heissen aus naheliegenden Gründen Aequivalente, sie sind gleichwerthig, und die frühere und die neue Verbindung heissen entsprechende, analoge; ihre Molekulargewichte sind ebenfalls aequivalente Mengen.

Die Erfahrung lehrt, dass viele einfache Körper aequivalent sind in dem Verhältniss je eines Atoms oder ihrer Atomgewichte. So

I.	H,	Cl,	Br,	J,	Fl,	K,	Na,	Li,	Ag.
	1	35,5	80	127	19	39	23	7	108

Ferner

II.	O,	S,	Se,	Te.
	16	32	79	128

Ferner

Ba,	Sr,	Ca,	Mg,	Zn,	Fe,	Mn,	Cu,	Pb u. s. w.
137	88	40	24	65	56	55	63,4	207

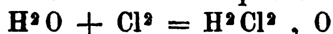
Ferner

III.	N,	P,	As,	Sb,	Bi u. s. w.
	14	31	75	120	208

Ferner

IV.	C,	Si,	Ti,	Sn u. s. w.
	12	28	48	118

Wenn eine Sauerstoffverbindung sich in eine Schwefelverbindung verwandelt oder umgekehrt, so tritt 1 At. Schwefel an die Stelle eines At. Sauerstoff oder umgekehrt. Dagegen wird 1 At. Sauerstoff oder Schwefel stets durch 2 At. Chlor (Br, J, Fl) ersetzt. O oder S ist aequivalent Cl^2 (Br^2, J^2, Fl^2), mithin ist O oder S auch aequivalent H^2.



$$H^2O + Cl^2 = H^2Cl^2\ ,\ O$$



$$BaO + Cl^2 = BaCl^2\ ,\ O$$



$$PbO + H^2 = OH^2\ ,\ Pb$$

Silber und Kupfer ersetzen sich in dem Verhältniss von 3,4 : 1 (S. 7. 8.) d. h. von 216 : 63,4 d. h. von 2 At. und 1 At. Es ist 1 At. Kupfer aequivalent 2 At. Silber, mithin auch H^2.

Ein At. Stickstoff ist aequivalent 3 At. Chlor, mithin auch H^3.



$$H^3N + Cl^3 = H^3Cl^3\ ,\ N$$

Ein At. Kohlenstoff ist aequivalent 4 At. Chlor, mithin auch H^4.



$$H^4C + Cl^8 = Cl^4C\ ,\ H^4Cl^4.$$

Es giebt also Elemente, deren Atom aequivalent ist zwei Atomen anderer; es giebt solche, deren Atom aequivalent ist drei oder vier Atomen der letzteren.

Die ursprünglichen Verbindungen waren gesättigt, d. h. ihre Bestandtheile stehen sich als Aeq. gegenüber; die durch Substitution aus ihnen hervorgegangenen sind ebenfalls gesättigt. Sind ihre Bestandtheile zu gleichen At. verbunden, so sind deren At. gleichwerthig; im umgekehrten Fall zeigen die Zahlen an, wie gross die Werthigkeit der Elemente ist.

HCl, BaO, PbO, enthalten gleichwerthige Elemente.

H^2O, $BaCl^2$, H^3N, H^4C, Cl^4C enthalten ungleichwerthige Elemente.

Indem man von denjenigen Elementen ausgeht, deren Werthigkeit die relativ kleinste ist, d. h. deren Atome in relativ grösster Anzahl sich mit 1 Atom anderer verbinden (oben Gruppe I.), nennt man diese Elemente einwerthige (univalente). H, Cl, K, Na, Ag gehören hierher. Sie geben gleichsam das Maass für die Aequivalenz (Werthigkeit, Substitutionswerth) aller übrigen ab, was man dadurch bezeich-

net, dass man sagt, ihr Atom repräsentire **eine** Verwandtschaftseinheit.

Sauerstoff und Schwefel (Se, Te) sind **zweiwerthige** (bivalente) Körper. 1 At. von ihnen ist aequivalent 2 At. eines einwerthigen Körpers. Aber auch viele Metalle (überhaupt Gruppe II. oben) gehören hierher. 1 At. Blei oder Kupfer oder Zink ist aequiv. 2 At. Silber oder Kalium. Man sagt: 1 At. eines zweiwerthigen Elements repräsentirt **zwei** V. E.

Stickstoff, Phosphor, Arsen (Gr. III.) sind **dreiwerthige**, Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zinn (Gr. IV.) sind **vierwerthige** Elemente; 1 At. von ihnen repräsentirt **drei** oder **vier** V. E.

Aus dem Angeführten folgt, dass die Substitution oder der Ersatz bei chemischen Prozessen in dem Austausch einer gleichen Zahl von V. E. besteht.

Die Werthigkeit eines Elements wird gewöhnlich aus seinen Verbindungen mit Wasserstoff, (Chlor), oder mit Sauerstoff (Schwefel) abgeleitet. Da im Platinchlorid 1 At. Platin mit 4 At. Chlor verbunden ist, nennt man Platin ein vierwerthiges Element. Im Bleioxyd, PbO, und im Chlorblei, $PbCl^2$, ist das Bleiatom mit 1 At. eines zweiwerthigen oder mit 2 At. eines einwerthigen Elements verbunden; deswegen ist das Blei zweiwerthig.

Eine wichtige Frage ist aber, ob die Werthigkeit eines Elements eine absolute oder eine variable Grösse sei.

Die Mehrzahl der Elemente verbindet sich, dem Gesetz der vielfachen Verhältnisse gemäss, mit dem Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod u. s. w. in mehreren Verhältnissen. In den dadurch entstehenden Verbindungen ist die Werthigkeit des Atoms des betreffenden Elements eine verschiedene. Z. B. Zinn bildet Zinnchlorür, $SnCl^2$ und Zinnchlorid, $SnCl^4$; beim Platin kennt man $PtCl^2$ und $PtCl^4$, und diesen Chlorverbindungen entsprechen SnO, Zinnoxydul, und SnO^2, Anhydrid der Zinnsäure (Zinnbioxyd), PtO, Platinoxydul, und PtO^2, Platinoxyd. Zinn und Platin sind mithin zweiwerthig in den niederen, vierwerthig in den höheren Chlor- und Oxydstufen. Indem man bei solchen Elementen von den letzteren ausgeht, und aus ihnen die Werthigkeit ableitet, nimmt

man an, dass in den niederen Verbindungsstufen ein Theil der Verwandtschaftseinheiten ruhe, d. h. nicht in Wirksamkeit getreten sei, und betrachtet jene als ungesättigte Verbindungen. So würden in $SnCl^2$ und SnO, in $PtCl^2$ und PtO nur zwei V. E. des Metalls zur Geltung gelangt sein, was zur Folge hat, dass diese Körper ein grosses Bestreben zeigen, sich durch Aufnahme von 2 At. Chlor oder von 1 At. Sauerstoff in gesättigte Verbindungen zu verwandeln.

Es giebt eine gewisse Anzahl von Elementen (Metallen), welche Bioxyde, RO^2, aber nicht die entsprechenden Tetrachloride, RCl^4, bilden, so z. B. Mangan, Blei u. s. w. Diese Elemente, welche in der grossen Mehrzahl ihrer Verbindungen zweiwerthig sind, werden von Manchen nicht als vierwerthig betrachtet, weil jene Oxyde einen ganz anderen Charakter haben als diejenigen Bioxyde, welche anderen vierwerthigen Elementen angehören (CO^2, SnO^2, SiO^2, TiO^2, PtO^2); ihr Verhalten zeigt, dass 1 At. Sauerstoff in ihnen lose gebunden ist, daher eine andere Stellung in dem Molekül einnimmt als das zweite, so dass sie gleichsam RO, O sind. Man nennt sie Superoxyde oder Hyperoxyde.*)

Man sieht hieraus, dass die Werthigkeit eines Elements nicht nothwendig aus der Anzahl der Atome eines mit ihm verbundenen mehrwerthigen Elements (O, S) folgt.

Wir sagten, es gebe ungesättigte Verbindungen, d. h. solche, in deren Molekül die Zahl der V. E. der beiden Bestandtheile ungleich sei. Solcher Verbindungen kennt man in der That viele; sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie das Bestreben haben, in gesättigte Verbindungen überzugehen dadurch, dass sie direkt einen Körper aufnehmen, der die disponiblen V. E. sättigt.

1 At. Kohlenstoff, als vierwerthig, wird ebenso wohl durch 4 At. des einwerthigen Wasserstoffs oder Chlors als durch 2 At. des zweiwerthigen Sauerstoffs oder Schwefels gesättigt. Die Verbindungen

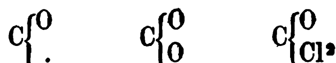


$CH^4 \quad CCl^4 \quad CO^2 \quad CS^2$

sind also gesättigte Verbindungen. Wenn nun das gasförmige Kohlensäureanhydrid CO^2 in der Glühhitze mit Kohlenstoff

*) Dasselbe gilt für Bisulfurete FeS^2, MnS^2.

in Berührung kommt, so verwandelt sich 1 Mol. CO^2 in 2 Mol. CO, Kohlenoxyd. In diesem ist das Kohlenstoffatom nur zur Hälfte gesättigt, weshalb es so leicht wieder durch Aufnahme von 1 At. O in CO^2 übergeht, oder in 2 At. des einwerthigen Chlors den Ersatz der fehlenden V. E. findet.



Ganz eigenthümlich ist die Veränderung, welche in der Werthigkeit eines mehrwerthigen Elements dadurch hervorgerufen wird, dass zwei oder mehr Atome desselben sich zusammenlegen, und in dieser complexen Form mit ein- oder mehrwerthigen Elementen verbinden.

Das Kohlenstoffatom ist vierwerthig, wie die Verbindungen CH^4, CCl^4, CO^2, CS^2 u. s. w. beweisen; unter den Kohlenwasserstoffen, deren Mol. 1 At. C enthält, ist das Sumpfgas CH^4 allein eine gesättigte Verbindung. Alle Verbindungen nun, deren Mol. 2 At. C enthält, enthalten nicht acht, sondern nur sechs At. eines einwerthigen (oder drei At. eines zweiwerthigen oder zwei At. eines dreiwerthigen) Elements, und unter den Kohlenwasserstoffen dieser Reihe ist C^2H^6 eine gesättigte Verbindung. In der Reihe, welche 3 At. C enthält, steht C^3H^8 als gesättigte Verbindung.

Von diesen gesättigten Kohlenwasserstoffen giebt es keine polymere Modifikationen, etwa C^2H^8, C^4H^{12}, was zu beweisen scheint, dass in CH^4, C^2H^6, C^3H^8 die V. E. sämmtlich gebunden sind, so dass keine Anziehung von C und C stattfinden kann. Verwandelt sich die gesättigte Verbindung C^2H^6 durch Hinzutreten von 1 Mol. H in eine wasserstoffreichere, so entsteht nicht 1 Mol. C^2H^8, sondern es entstehen 2 Mol. CH^4.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind hiernach sämmtlich $= C^nH^{2n+2} = nCH^4 - H^{2n-2}$.

Diese Erscheinung erklärt sich ungezwungen durch die Annahme, dass, wenn zwei vierwerthige C-Atome in ein Molekül eingehen, jedes derselben eine V. E. zur Anziehung des anderen verbraucht, so dass von acht ursprünglichen sechs übrig bleiben; dass mithin, wenn mehr als zwei C-Atome sich aneinander lagern, die beiden äusseren je drei, die mittleren je zwei V. E. zur Disposition haben werden.

Man kann daher sagen: in jedem Kohlenwasserstoff von n C-Atomen sind 2n — 2 V. E. zur Fixirung derselben nöthig, und kommen von der Gesammtzahl n · 4 in Abzug. Dies gilt natürlich auch für die Chloride, unter denen CCl^4, C^2Cl^6 etc. gesättigte Verbindungen sind.

Gleiche Schlüsse darf man auch bei mehrwerthigen Elementen unorganischer Verbindungen ziehen. Gewisse Metalle haben die Eigenschaft des Kohlenstoffs, sich zu je zwei At. an einander zu lagern, und in dieser Art mit Chlor, Sauerstoff, Schwefel etc. Moleküle zu bilden. Z. B.

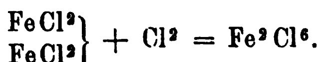
Quecksilberchlorür Hg^2Cl^2 und Oxydul Hg^2O.
Kupferchlorür Cu^2Cl^2 und Oxydul Cu^2O.
Chromchlorid Cr^2Cl^6 und Oxyd Cr^2O^3.
Eisenchlorid Fe^2Cl^6 und Oxyd Fe^2O^3.
Manganchlorid Mn^2Cl^6 und Oxyd Mn^2O^3.
Aluminiumchlorid Al^2Cl^6 und Oxyd Al^2O^3.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass Hg, Cu, Fe, Mn, Cr in einer grossen Zahl von Verbindungen zweiwerthig sind, und zwar Cu und Hg in den höheren, Fe, Mn, Cr in den niederen Verbindungsstufen. Da diese letzteren in mehr oder minder hohem Grade das Streben zeigen, in die entsprechenden höheren Verbindungen überzugehen (insbesondere Cr, Fe, Cu), so darf man sie als ungesättigte betrachten, und demnach wären Hg und Cu *zweiwerthig*, Cr, Fe, Mn (Al) aber gleich C, Si etc. *vierwerthig*.

Die in den niederen Verbindungen enthaltene Gruppe von 2 At. Quecksilber oder Kupfer ist *zweiwerthig* gleich dem einzelnen Atom, weil in ihr je eine V. E. jedes Atoms gebunden ist. Die Verbindungen, welche diese Atomgruppe Hg^2 oder Cu^2 enthalten, kann man *diatome* nennen im Gegensatz zu den *monatomen*, deren Mol. nur 1 At. jener Elemente enthält.

Eisen, Mangan und Chrom bilden eine Gruppe von Elementen, deren Verbindungen mit 2 At. des einwerthigen Chlors oder mit 1 At. des zweiwerthigen Sauerstoffs sich dadurch auszeichnen, dass sie mit grosser Leichtigkeit noch von diesen Elementen aufnehmen, mithin ungesättigt erscheinen Deshalb sind manche dieser Verbindungen kaum darstellbar (CrO, FeO). Man darf also annehmen, dass jene Ele-

mente vierwerthig seien. Verwandeln sich diese niederen Verbindungen in höhere, so geschieht dies immer gleichzeitig mit 2 Mol.; z. B. bei der Umwandlung von Eisenchlorür in Chlorid wird



$$\left.\begin{matrix} FeCl^2 \\ FeCl^2 \end{matrix}\right\} + Cl^2 = Fe^2Cl^6.$$

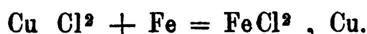
Dass das Eisenchlorid nicht $FeCl^3$ sei, ergiebt sich aus seinem Gas-V. G. (S. 187), und gleiches gilt für Aluminiumchlorid, Al^2Cl^6, darf aber auch für Manganchlorid, Mn^2Cl^6 und Chromchlorid, Cr^2Cl^6, aus Analogie geschlossen werden. In diesen Salzen, in den Basen $H^6R^2O^6$ und deren Anhydriden oder den Oxyden R^2O^3 (Fe^2O^3, Mn^2O^3, Cr^2O^3, Al^2O^3) ist die Atomgruppe Fe^2, Mn^2, Cr^2, Al^2 *sechswerthig*, aus demselben Grunde wie C^2 in den Kohlenwasserstoffen. Es ergeben sich also auch bei diesen Elementen monatome und diatome Verbindungen, und man kann der Kürze wegen Fe anstatt Fe^2 u. s. w. schreiben. Blos beim Aluminium sind monatome Verbindungen bis jetzt unbekannt, werden lediglich vorausgesetzt.

Zu den ungesättigten Verbindungen gehören jene niedrigsten Oxydationsstufen, welche man gewöhnlich Suboxyde nennt. Beim Silber kennt man Ag^4O (Oxydul), in welchem die Hälfte der V. E. des Metalls gesättigt ist. Beim Kupfer existirt Cu^4O (Suboxyd), in welchem selbst nur $\frac{1}{4}$ von jenen gesättigt ist.

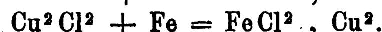
Werthigkeit und Aequivalenz sind gleichbedeutend. Nur einwerthige Körper zeigen in dieser Beziehung zu einander ein beständiges Verhalten, 1 At. Kalium ist stets aequivalent *einem* At. Silber, Wasserstoff, Chlor etc. Eine grosse Anzahl der übrigen zeigt aber, verglichen mit jenen, gleichsam als Mass dienenden, ein wechselndes Aequivalent, d. h. die Erfahrung lehrt, dass zur Abscheidung, zum Ersatz eines solchen Körpers je nach Umständen verschiedene Mengen eines einwerthigen Körpers nöthig sind, oder dass gleiche Mengen von letzterem verschiedene Mengen von jenem ersezzen können. Das Aequivalent vieler Körper ist eine wechselnde Grösse.

Wir sahen früher (S. 8), dass 28 Th. Eisen an die Stelle von 31,7 Th. Kupfer treten; wir müssen jetzt hinzufügen,

dass 28 Th. Eisen unter Umständen auch der doppelten Menge Kupfer aequivalent sein können, dass das Kupfer zwei Aequivalente habe, die sich = 1 : 2 verhalten. Jene gleichsam vorläufige Angabe bezog sich lediglich auf die gewöhnlichen monatomen Kupferverbindungen, die sogenannten Kupferoxydsalze. Nun wissen wir aber, dass es auch diatome Kupferverbindungen giebt, d. h. solche, in denen eine Gruppe von 2 Kupferatomen enthalten ist; da dieselbe gleich dem einzelnen Kupferatom zweiwerthig ist, so werden beide gleichviel Eisen, nämlich 1 At. dieses zweiwerthigen Metalls zum Ersatz bedürfen, aber die in beiden enthaltenen Kupfermengen sind = 1 : 2. Zersetzt man Kupferchlorid, $CuCl^2$, und Kupferchlorür, Cu^2Cl^2 (monatomes und diatomes Chlorkupfer oder Kupferchlorid und Dikupferchlorid), durch Eisen, so ist der Vorgang:



$$Cu\,Cl^2 + Fe = FeCl^2\ ,\ Cu.$$



$$Cu^2Cl^2 + Fe = FeCl^2\ ,\ Cu^2.$$

Dieselbe Menge Eisen, Fe = 56 Th., scheidet aus dem Chlorid 1 At. Kupfer, 63,4 Th., aus dem Chlorür 2 At. = 126,8 Th. Kupfer ab. Ganz dasselbe findet statt, wenn beide Salze durch eine Basis zersetzt werden, z. B. durch Kaliumhydroxyd; eine und dieselbe Menge dieser letzteren bewirkt die Fällung von Hydroxyden des Kupfers, in denen bald 1 At., bald 2 At. Kupfer als Vertreter von 2 At. Kalium erscheinen.*)

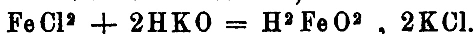


$$Cu\,Cl^2 + 2HKO = H^2Cu\,O^2\ ,\ 2KCl.$$



$$Cu^2Cl^2 + 2HKO = H^2Cu^2O^2\ ,\ 2KCl.$$

Es ist klar, dass das Eisen selbst mehrere Aequivalente hat. Wirkt auf ein monatomes Eisensalz, z. B. auf das Chlorür, eine starke Basis, wie Kaliumhydroxyd, so treten 2 At. Kalium an die Stelle eines At. Eisen; letzteres ist zweiwerthig.



$$FeCl^2 + 2HKO = H^2FeO^2\ ,\ 2KCl.$$

Erstreckt sich die Wirkung auf ein diatomes Eisensalz, z. B. das Chlorid, so treten 6 At. Kalium an die Stelle der 2 At. Eisen.



$$FeCl^6 + 6HKO = H^6FeO^6\ ,\ 6KCl.$$

*) Es mag bemerkt werden, dass die elektrolytische Aequivalenz ganz dieselbe ist. Ein Strom, welcher 108 Th. Silber aus einem Silbersalz abscheidet, fällt in derselben Zeit aus monatomen Kupfersalzen ($Cu\,Cl^2$ oder $Cu\,SO^4$) 31,7 Th. Kupfer, aus diatomen (Cu^2Cl^2) 63,4 Th. Kupfer.

Es sind also

78 Th. K. aequivalent 56 Th. Eisen,

und

234 „ „ „ 112 „ „

1 At. K (39) ist also in einem Falle aequivalent 28 Th., im anderen Falle aequivalent 18,66 Th. Eisen. Beide Aequivalente verhalten sich = $1\frac{1}{2}$: 1.

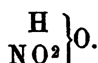
(12.) Die einfachsten und darum häufigsten Formen von Atomgruppirung sind unstreitig A + B, A + 2B, A + 3B etc. Denkt man sich unter B Wasserstoff oder ein anderes einwerthiges Element, so ist A die Bezeichnung für ein ein-, zwei-, dreiwerthiges. Die Wahl von ClH (oder H^2 oder Cl^2), OH^2, NH^3 als Muster oder Vorbilder, Typen, dieser Verbindungen ein- und mehrwerthiger Körper, ist willkürlich und gleichgültig, ihre Wichtigkeit allein ist der Grund, dass man die Verbindungsweisen nach ihnen benennt, und es ist nichts weiter als ein Bild, wenn man, wie so häufig, sagt, die übrigen Körper gehen aus ihnen durch Austausch oder Wechsel der Bestandtheile hervor. Nur in dieser Weise ist Kaliumhydroxyd = 1 Mol. Wasser, in welchem 1 At. H durch K ersetzt ist, Schwefelsäure = 2 Mol. Wasser, in welchem H^2 durch SO^2 ersetzt ist u. s. w.

Diejenigen Verbindungen, welche mehr als zwei Elemente enthalten, können mit den typischen HCl, H^2O, H^3N etc. oft nur unter der Annahme verglichen werden, dass sie zusammengesetzte Radikale enthalten, d. h. Atomgruppen, die als solche in dem Molekül existiren. Die Cyanverbindungen enthalten die Gruppe CN = Cy, die Ammoniumverbindungen die Gruppe H^4N = Am, und die Körper: Cyanwasserstoff, Cyankalium, Chlorammonium, Cyanammonium gehören dem Typus Chlorwasserstoff ebenso gut an, wie Chlorkalium etc. Jene Gruppen oder Radikale sind einwerthig gleich dem Chlor oder Kalium.

HCl, HCy, KCl, KCy, AmCl, AmCy.

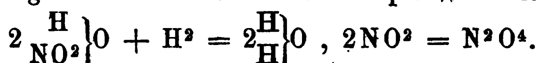
Niemand zweifelt an der Existenz dieser zusammengesetzten Radikale, welche für sich darstellbar sind. Wenn dies in anderen Fällen noch nicht gelungen ist, so darf daraus kein Grund gegen die Annahme der Radikale entnommen

werden. Salpetersäure = HNO^3 nennt man eine Verbindung vom Typus Wasser, und sagt, sie enthalte das zusammengesetzte einwerthige Radikal NO^2 (Nitrodioxyl) an Stelle eines Atoms H,



$$\left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O.$$

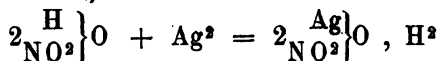
Man hat dazu volles Recht, denn man weiss, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf wasserstoffhaltige Körper ein Austausch von NO^2 gegen H stattfindet, wodurch Wasser und eine Nitroverbindung entstehen. Aber auch umgekehrt wird durch Einwirkung von Wasserstoff auf Salpetersäure das Radikal NO^2 durch H ersetzt; dies Radikal NO^2 ist jedoch für sich unbekannt, denn gleich allen einwerthigen Radikalen, einfachen wie zusammengesetzten, sind 2 At. von ihm = 1 Mol. die kleinste Menge im freien Zustande; d. h. aus 2 Mol. Salpetersäure wird N^2O^4 frei, ein Körper, welcher den ganz falschen Namen Untersalpetersäure führt.



$$2\left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O + H^2 = 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\ ,\ 2NO^2 = N^2O^4.$$

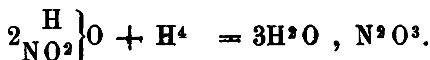
Die Atomgruppe NO^2 hat somit eine gewisse Beständigkeit; ist die Menge des Wasserstoffs aber grösser, so erscheint sie nicht, weil ihr Sauerstoff entzogen wird, und nun N^2O^3 (Anhydrid der salpetrigen Säure) oder NO (Stickstoffoxyd) oder N^2O (Stickstoffoxydul) frei werden, ja unter Umständen kann selbst Stickstoff frei werden, der dann aber sich sofort mit Wasserstoff zu Ammoniak verbindet.

Wirkt ein Metall, z. B. Silber, auf Salpetersäure, so sollte man erwarten, dass Wasserstoff frei werden müsste.

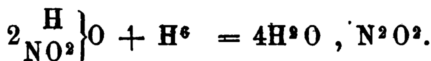


$$2\left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O + Ag^2 = 2\left.\begin{matrix} Ag \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O\ ,\ H^2$$

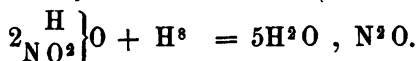
Allein der Wasserstoff wirkt auf einen anderen Theil der Säure.



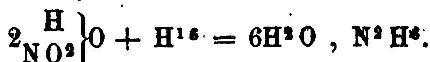
$$2\left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O + H^4 = 3H^2O\ ,\ N^2O^3.$$



$$2\left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O + H^6 = 4H^2O\ ,\ N^2O^2.$$



$$2\left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O + H^8 = 5H^2O\ ,\ N^2O.$$



$$2\left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O + H^{16} = 6H^2O\ ,\ N^2H^6.$$

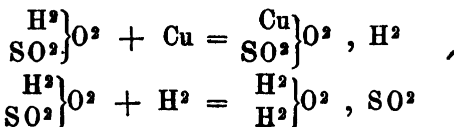
Viel schwerer ist es, aus der analogen Chlorsäure, $HClO^3$ $= \left.\begin{matrix} H \\ ClO^2 \end{matrix}\right\}O$, die Atomgruppe ClO^2 zu erhalten, welche in der Regel in Chlor und Sauerstoff zerfällt; gelingt es aber, so tritt sie verdoppelt als Cl^2O^4 (sogenannte Unterchlorsäure) frei auf.

Vergleicht man Schwefelsäure, H^2SO^4, mit Wasser, so hat man die Existenz des Radikals SO^2 anzunehmen.



$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix} H^2 \\ SO^2 \end{matrix}\right\}O^2$$

Dies Radikal muss zweiwerthig sein. Es wird leicht isolirt durch denselben Process, nämlich durch die Wirkung des Wasserstoffs, welcher aus 1 Mol. durch ein Metall abgeschieden worden, und nun auf ein zweites Mol. Säure wirkt.

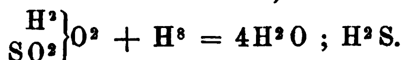


$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ SO^2 \end{matrix}\right\}O^2 + Cu = \left.\begin{matrix} Cu \\ SO^2 \end{matrix}\right\}O^2 \text{ , } H^2$$

$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ SO^2 \end{matrix}\right\}O^2 + H^2 = \left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 \text{ , } SO^2$$

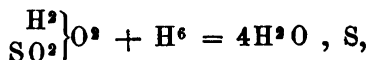
Das Radikal erscheint dann als ein gasförmiger Körper, den man Schwefligsäureanhydrid nennt. Nur in dem Fall tritt der Wasserstoff frei auf und entweicht gasförmig, wenn die Wirkung des Metalls auf die Säure bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, während das Freiwerden von SO^2 stets ein Erhitzen bedingt.

Dass ein sauerstoffärmeres Oxyd des Schwefels durch die Einwirkung des Wasserstoffs entstehen könne, ist zwar nicht beobachtet, allein man weiss, dass, gleichwie aus der Salpetersäure Ammoniak, aus der Schwefelsäure Schwefelwasserstoff unter Umständen sich bildet.*)



$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ SO^2 \end{matrix}\right\}O^2 + H^8 = 4H^2O \text{ ; } H^2S.$$

Dass auch SO^2 zu Schwefel reducirt werden könne,



$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ SO^2 \end{matrix}\right\}O^2 + H^6 = 4H^2O \text{ , } S,$$

ergiebt sich aus der steten Bildung von Schwefelkupfer beim Erhitzen von Schwefelsäure mit Kupfer.

*) Wenn man zu einer Wasserstoffentwicklung aus Zink und Schwefelsäure von letzterer eine gewisse Menge concentrirt hinzufügt.

In der Erkenntniss, dass die grosse Mehrzahl der Verbindungen, Oxyde, Sulfuride, Säuren, Basen, Salze, den einfachsten Verbindungsformen HCl und H^2O entspricht, liegt offenbar ein grosser Fortschritt der Wissenschaft. Die Constitution der Verbindungen aus drei oder mehr Elementen erscheint jetzt viel einfacher und den Reaktionen entsprechender. Die Formeln, welche diese Constitution ausdrücken, wenn sie gleich in vielen Fällen hypothetisch sind, tragen den Erscheinungen weit mehr Rechnung als die älteren, und das elektrolytische Verhalten von Säuren und Salzen ist keine geringe Stütze für die neueren Ansichten. Man hat zwar behauptet, dass die Formeln nicht die Constitution der Verbindungen bezeichnen sollten, weil die Erkenntniss derselben kein Gegenstand der Erfahrung sei, dass sie lediglich der Ausdruck für die Umsetzung bei Reaktionen seien, und eine Verbindung demgemäss mehr als eine Formel haben könne. Allein dieser Ansicht kann man nicht beitreten, wenn man erwägt, dass der Charakter ganzer Reihen von Verbindungen, gleichwie er durch ein Element hervorgebracht wird, auch durch gemeinsame Atomgruppen erzeugt werden muss, dass in den essigsauren Salzen ebenso gut ein Gemeinsames enthalten sein müsse, wie in den Cyan- oder Ammoniakverbindungen oder den wirklichen Hydraten.

Es kann streitig sein, welchem Typus ein Körper angehört; aber nothwendig kann er doch nur einem angehören, d. h. eine bestimmte Constitution, eine sie ausdrückende Formel haben.

Auch ist nicht zu übersehen, dass die Isomerie ganz entschieden auf eine bestimmte Constitution der einzelnen Verbindungen hinweist.

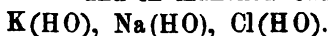
Leider giebt es nur wenige physikalische Hülfsmittel für die Ermittelung der Constitution, wie das Volumgewicht und das Molekularvolum, der Siedepunkt, die specifische Wärme und die Krystallform, letztere jedoch in keinem Fall in dem Sinne, als ob Gleichheit der Krystallform (Isomorphie) eine Folge von gleicher Constitution wäre.

Die verschiedenen Ansichten, welche bisher über die Constitution der chemischen Verbindungen aufgestellt worden sind, haben alle dazu beigetragen, in einzelne Gebiete Licht

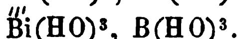
und Ordnung zu bringen, aber es ist noch keine Anschauungsweise gefunden, welche die Vorzüge der übrigen gleichsam in sich vereinigte. Wenn die jetzt geltenden Ansichten um eine Stufe der Wahrheit näher stehen als die älteren, so sind sie doch nur so lange festzuhalten, bis auch sie wieder durch bessere ersetzt werden können. Für das beginnende Studium der Wissenschaft aber ist eine bestimmte Ansicht nothwendig.

Tritt aus einer gesättigten Verbindung 1 At. eines einwerthigen Elements oder Radikals aus, so verhält sich der Rest wie ein einwerthiges Radikal; treten 2 At. aus, so verhält er sich wie ein zweiwerthiges Radikal. Ein einwerthiges Radikal aber kann nicht für sich frei existiren, es verdoppelt sich gleichsam, d. h. die Reaktion erfolgt an 2 Mol. der Verbindung, und diese liefern 1 Mol. jenes Rests oder Radikals.

Wenn z. B. dem Wasser 1 At. Wasserstoff entzogen wird, so bleibt der Rest HO = Hydroxyl. Diese Atomgruppe spielt in Verbindungen die Rolle eines einwerthigen Radikals, so in den Basen und in manchen Säuren:


$K(HO)$, $Na(HO)$, $Cl(HO)$.


$\overset{II}{Ba}(HO)^2$, $Ca(HO)^2$, $Pb(HO)^2$.


$\overset{III}{Bi}(HO)^3$, $B(HO)^3$.


$\overset{IV}{Si}(HO)^4$.


$\overset{VI}{Al}(HO)^6$, $Fe(HO)^6$, $Mn(HO)^6$.

Wird sie aber frei, so ist sie = H^2O^2 (Wasserstoffbioxyd), und entsteht:


$$2H^2O - H^2 = H^2O^2.$$

Wird dem Ammoniak 1 At. H entzogen, so verwandelt es sich in das einwerthige Radikal H^2N = Amid, welches im freien Zustande als H^4N^2 erscheinen würde.

Tritt aus der Salpetersäure die einwerthige Gruppe HO aus, so bleibt das einwerthige Radikal NO^2 = Nitrodioxyl, welches im freien Zustande = N^2O^4 = sogenannter Untersalpetersäure ist, gleichwie Essigsäure, $C^2H^4O^2$, minus HO = dem einwerthigen Acetyl, C^2H^3O, ist, dessen Mol. jedoch $C^4H^6O^2$ sein würde.

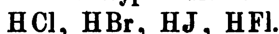
Die organischen Verbindungen liefern treffliche Belege für diesen Satz, der die Folgerung in sich schliesst, dass die

Werthigkeit eines Radikals sich um so viele V. E. vermindert, als es Atome von einwerthigen Elementen oder Radikalen aufnimmt.

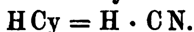
(15.) Säuren, Basen und Salze gehören zu den wichtigsten chemischen Verbindungen; schon die ersten Schritte im Gebiet der Chemie machen uns mit ihnen bekannt, und wir stossen beim fortgesetzten Studium auf eine grosse Zahl von ihnen; es ist daher begreiflich, dass die theoretischen Ansichten über ihre Natur und ihr Verhalten zu allen Zeiten von allgemeiner Bedeutung gewesen sind. Gerade in diesem Punkte aber tritt ein wesentlicher Unterschied der neueren Chemie von der früheren hervor.

Säuren und Basen sind Wasserstoffverbindungen, welche die Fähigkeit haben, durch ihre gegenseitige Wirkung Salze zu bilden.

Es giebt nur wenige Säuren, in welchen der mit dem Wasserstoff verbundene Körper ein einfacher ist, denn die Elemente, welche mit dem Wasserstoff Säuren bilden, sind ausschliesslich Chlor, Brom, Jod und Fluor. Die Chlorwasserstoffsäure selbst ist der Typus dieser Abtheilung.


HCl, HBr, HJ, HFl.

Diesen Säuren reiht sich eine kleine Zahl solcher an, gebildet aus Wasserstoff und einem einwerthigen zusammengesetzten Radikal, so z. B. die Cyanwasserstoffsäure.

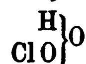
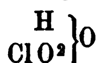
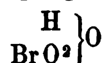
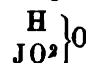
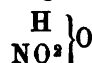
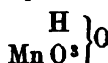

HCy = H · CN.

Die grosse Mehrzahl aller Säuren aber besteht aus drei Elementen, aus Wasserstoff, einem elektronegativen Element und Sauerstoff, oder an Stelle desselben Schwefel, wodurch die Oxysäuren (Sauerstoffsäuren) und Sulfosäuren bezeichnet sind. Sie werden sämmtlich auf den Typus Wasser (oder Schwefelwasserstoff) bezogen, d. h. als Wasser betrachtet, dessen Wasserstoff zur Hälfte durch ein einfaches oder zusammengesetztes Radikal vertreten wird. Je nach der Zahl der Wasserstoffatome, welche ihr Molekül enthält, d. h. je nach der Zahl der Wassermoleküle, denen ihr Mol. entspricht, sind sie mono-, di-, trihydrisch etc. Die Säuren vom Typus Chlorwasserstoff sind ausschliesslich monohydrisch, weil sie 1 At. Wasserstoff enthalten.


HCl, HBr, HJ, HFl, HCy u. s. w.

Die übrigen monohydrischen Säuren,*) einem Mol. Wasser entsprechend, enthalten selten ein einfaches, meist ein zusammengesetztes einwerthiges Radikal, welches selbst sauerstoffhaltig ist.


$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O$ = Unterchlorige Säure.

			
Chlorige	**salpetrige**	**arsenige**	**antimonige Säure.**
			
Chlorsäure	**Bromsäure**	**Jodsäure**	**Salpetersäure.**
			
Ueberchlorsäure	**Ueberjodsäure**	**Ueberchromsäure**	**Uebermangansäure.**

Die Radikale selbst sind Sauerstoffverbindungen ein-, zwei- und dreiwerthiger Elemente; sie sind für sich zum kleinsten Theil bekannt, in welchem Fall sie gleich allen einwerthigen Körpern ein doppelt so grosses Mol. G. haben, oder mit anderen Worten: 1 Mol. von ihnen tritt aus 2 Mol. Säure aus.

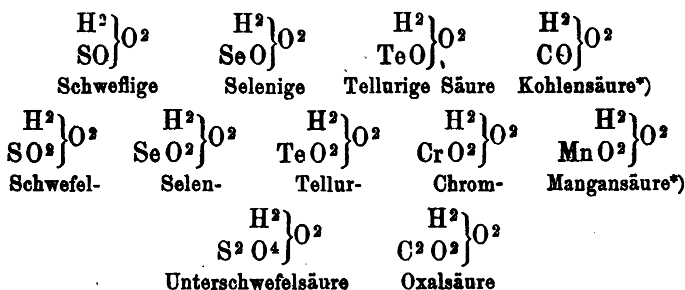
So erscheint das Radikal der salpetrigen Säure, die Gruppe NO = Nitroxyl, im freien Zustande nur durch Spaltung von


$\left.\begin{matrix}H^2\\N^2O^2\end{matrix}\right\}O^2$ als N^2O^2 = Stickstoffoxyd. Das Radikal der Salpetersäure, die Gruppe NO^2 = Nitrodioxyl, tritt im freien Zustande als N^2O^4 auf, als (fälschlich sogenannte) Untersalpetersäure. Zersetzen sich 2 Mol. Chlorsäure, so erhält man unter Umständen den Körper Cl^2O^4 (die sogenannte Unterchlorsäure) an Stelle des Radikals Chlordioxyl ClO^2.

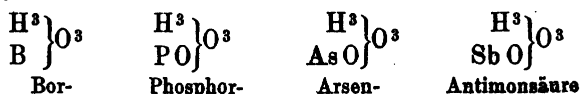
Eine dihydrische Säure enthält zwei At. Wasserstoff; sie entspricht zwei Mol. Wasser, $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$; das zweiwerthige Radikal, welches die Stelle von H^2 einnimmt, ist eine Sauerstoffverbindung eines zwei- oder vierwerthigen Elements.

---

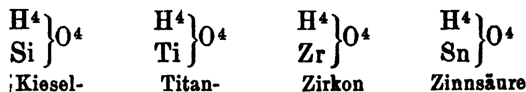
*) Es ist hier vorzugsweise von den Oxysäuren, den bekanntesten und wichtigsten, die Rede.



Eine **trihydrische Säure** enthält **drei** At. Wasserstoff; sie entspricht 3 Mol. Wasser, $\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$; das dreiwerthige, die Stelle von H^3 vertretende Radikal ist entweder ein dreiwerthiges Element (B) oder eine Sauerstoffverbindung eines solchen.



Eine **tetrahydrische Säure** enthält **vier** At. Wasserstoff, entspricht vier Mol. Wasser und gehört einem vierwerthigen Element an.



Aehnliches gilt von den wenigen bekannten **pentahydrischen** und **hexahydrischen Säuren.**



Es ist aber nur der durch Metalle vertretbare Wasserstoff, welcher die Stellung einer Säure in einer jener Klassen bedingt. Dies lässt sich nur durch die Untersuchung der Salze ermitteln. Ist ein Theil des Wasserstoffs bei der Bildung letzterer nicht vertretbar, so wird in der Säure ein wasserstoffhaltiges Radikal angenommen.

Dieser Fall trifft bei vielen organischen Säuren zu. 1 Mol. Ameisensäure ist $= H^2CO^2$, allein ihre Salze sind $\acute{R}HCO^2$,

---

*) Hypothetische Säuren.

d. h. nur die Hälfte des Wasserstoffs, 1 At., ist ersetzbar; die Säure ist mithin nicht dihydrisch, sondern monohydrisch, und als $\left.\begin{matrix} H \\ CHO \end{matrix}\right\} O$ zu betrachten. In 1 Mol. Essigsäure $= C^2 H^4 O^2$ lässt sich nur ein Viertel des H ersetzen; auch sie ist also monohydrisch, $= \left.\begin{matrix} H \\ C^2 H^3 O \end{matrix}\right\} O$.

Auch einige unorganische Säuren verhalten sich ähnlich. 1 Mol. unterphosphoriger Säure ist $= H^3 PO^2$, allein ihre Salze (von einwerthigen Metallen) sind $RH^2 PO^2$, so dass die Säure monohydrisch, und als $\left.\begin{matrix} H \\ PH^2 O \end{matrix}\right\} O$ betrachtet wird. Aehnliches dürfte für die phosphorige Säure gelten.

Ueberhaupt ist die Zusammensetzung mancher Säuren, selbst einiger unter den angeführten polyhydrischen, noch zweifelhaft, weil ihre Salze noch nicht genügend untersucht sind (Ueberjodsäure, phosphorige Säure). Wolfram- und Molybdänsäure werden blos, weil sie ein sechswerthiges Metall enthalten, als hexahydrisch betrachtet, $H^6 WO^6$ und $H^6 MoO^6$, allein das Maximum von einwerthigem Metall (K, Na, Ag), welches in ihren Salzen gegen 1 At. W. oder Mo enthalten ist, macht 2 At. aus; diese Salze sind



$$\acute{R}^2 WO^4 \text{ und } \acute{R}^2 MoO^4,$$

gehen also aus den Säuren



$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ W \end{matrix}\right\} O^4 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} H^2 \\ Mo \end{matrix}\right\} O^4$$

hervor, oder vielmehr aus



$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ WO^2 \end{matrix}\right\} O^2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} H^2 \\ MoO^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

weil sie als dihydrisch 2 Mol. Wasser entsprechen müssen. Sie haben somit die Zusammensetzung vieler anderen dihydrischen Säuren, und in ihrem zweiwerthigen Radikal $\check{R}O^2$ scheinen $O^2 = 4$ V. E. eben so viel V. E. des Atoms W oder Mo gebunden zu haben.

Sulfosäuren. Diese Klasse von Säuren ist von geringerer Bedeutung als die der Oxysäuren. Eine Sulfosäure entspricht einem oder mehreren Mol. Schwefelwasserstoff (oder Wasser), denn auch hier giebt es mono- und polyhydrische

Säuren. Allein bis jetzt kennt man kaum irgend eine dieser Säuren, nur die ihnen entsprechenden Salze, weil jene, wie es scheint, sich in Schwefelwasserstoff und Anhydride spalten. So existirt ein Kaliumzinnsulfid, $\left.\begin{matrix}K^4\\Sn\end{matrix}\right\}S^4$, welches der Zinnsulfosäure, $\left.\begin{matrix}H^4\\Sn\end{matrix}\right\}S^4$ entsprechen würde, die jedoch beim Freiwerden in das Anhydrid SnS^2 = Zinnsulfid und in $2H^2S$ zerfällt.

Anderweitige Anhydride von Sulfosäuren sind As^2S^3, As^2S^5, Sb^2S^3, Sb^2S^5, WS^3, MoS^3, VS^3 etc.

Es darf auch nicht bezweifelt werden, dass es Oxy-Sulfosäuren giebt. So lässt sich die unterschweflige oder dithionige Säure als $\left.\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right.$ betrachten, d. h. als Schwefelsäure, $\left.\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2$, deren Sauerstoff (ausserhalb des Radikals) zur Hälfte durch Schwefel vertreten ist.

Die Basen sind den Oxy- und Sulfosäuren analoge Verbindungen vom Typus Wasser (Schwefelwasserstoff), dessen Wasserstoff zur Hälfte durch ein elektropositives Metall ersetzt ist. Auch sie zerfallen in Oxybasen und Sulfobasen.



$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\right\}S$$

Aber die Werthigkeit des metallischen Radikals bedingt die Zahl der Wasserstoff- und Sauerstoff- (Schwefel-) Atome in ihrem Molekül. Ist jenes einwerthig, so enthält die Basis 1 At. Wasserstoff und ist monohydrisch; ist es mehrwerthig, so enthält sie 2, 3, 6 At. Wasserstoff und ist polyhydrisch (di-, tri-, hexahydrisch). (Vergl. S. 24.)

Die Stelle des Metalls kann auch ein zusammengesetztes Radikal von ähnlichen Eigenschaften vertreten. So die Atomgruppe NH^4 = Ammonium, welche ebenso einwerthig ist, wie K, Na, Ag, daher



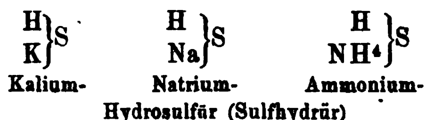
$$\left.\begin{matrix}H\\NH^4\end{matrix}\right\}O \text{ analog } \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O$$

Wir nennen die Oxybasen allgemein Hydroxyde (Kaliumhydroxyd u. s. w.).

Die löslichen monohydrischen Basen von K, Na, Li, NH^4

heissen seit langer Zeit Alkalien; die minder löslichen dihydrischen von Ba, Sr, Ca, Mg = H^2RO^2 heissen alkalische Erden, obwohl man diese Ausdrücke auch auf die Anhydride anwendet, aus denen und Wasser die letzteren häufig sich bilden.

Die Sulfobasen verhalten sich ähnlich, aber nur wenige sind bekannt, wie die monohydrischen



Von polyhydrischen Sulfobasen kennt man einige dihydrische, wie



Einige Basen verhalten sich gegen starke Basen wie Säuren (z. B. Aluminiumhydroxyd, H^6AlO^6), gleichwie einige Säuren auf starke Säuren die Wirkung von Basen haben (z. B. antimonige Säure = $HSbO^2$).

Ein Salz ist eine Verbindung eines elektropositiven Metalls (Basisradikals) mit einem elektronegativen einfachen oder zusammengesetzten Radikal. Es entsteht aus der gegenseitigen Einwirkung einer Säure und einer Basis, unter Bildung von Wasser.

Säuren mit einfachem Radikal (vom Typus Chlorwasserstoff) geben mit Oxybasen Salze von gleichem Typus (Haloidsalze).

Oxysäuren bilden mit Oxybasen Salze vom Typus Wasser (Oxysalze). Sulfosäuren bilden mit Sulfobasen Salze von gleichem Typus (Sulfosalze).

Das äusserliche aber wichtigste Kennzeichen der Bildung eines Salzes ist das Verschwinden der sauren Reaktion der (löslichen) Säure und der alkalischen Reaktion der (löslichen) Basis, oder die Neutralisation der einen durch die andere, und dies Kennzeichen wird für so wichtig erachtet, dass man dadurch jede Verbindung, welche eine Säure neutralisirt, als eine Basis (oder das einer solchen entsprechende Anhydrid) erkennt, und umgekehrt.

Dem Angeführten zufolge gehört ein Theil der Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen nicht zu den Salzen.

Körper wie

NCl^3, PCl^3, $AsCl^3$, BCl^3 (BFl^3),

$SiCl^4$ ($SiFl^4$),

$MoCl^6$, WCl^6,

gehen nicht aus der Wirkung von HCl (HFl) auf Basen hervor, sind flüchtige Verbindungen, und zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von zwei Säuren.

Aber auch Körper, wie

$SbCl^3$, $SnCl^4$, $ZrCl^4$, $FeCl^6$, $AlCl^6$ u. s. w.

lösen sich in Wasser nicht unzersetzt auf, und nähern sich jenen um so mehr, als die Hydroxyde der betreffenden Elemente die Eigenschaften von Säuren haben (antimonige Säure, Zinnsäure u. s. w.).

Obgleich also eine scharfe Grenze kaum zu ziehen ist, steht doch fest, dass der Charakter der Salze sich vorzugsweise in den Chloriden ein- und zweiwerthiger Elemente (elektropositiver Metalle) ausgeprägt findet.

(1.) Das Gesetz der bestimmten Verbindungsverhältnisse oder der chemischen Proportionen wurde schon im vorigen Jahrhundert von Wenzel begründet, und zwar durch Untersuchungen über die Bildung der Salze.

Schon längst kannte man die Eigenschaft der Säuren und der Basen, sich gegenseitig zu neutralisiren, aber erst Wenzel stellte durch für jene Zeit sehr genaue Versuche fest, in welchem Gewichtsverhältniss beide zur Bildung eines neutralen Salzes erforderlich sind, welche Zusammensetzung dasselbe mithin habe. Es hatte sich ferner gezeigt, dass, wenn sich zwei neutrale Salze gegenseitig zersetzen, das Resultat wiederum zwei neutrale Salze sind.

Für einige der wichtigsten Säuren und Basen ist das Verhältniss, in welchem sie sich gegenseitig neutralisiren, d. h. zur Bildung von Salzen auf einander einwirken, folgendes:

	100 Gewthl. Schwefelsäure	Salpetersäure erfordern:	Chlorwasserstoffs.
Kaliumhydroxyd	114,3	88,9	153,4
Natriumhydroxyd	81,6	63,5	109,6
Calciumhydroxyd	75,5	58,7	101,4
Bleihydroxyd	246,0	191,3	330,1

Die Quantitäten der Basen, welche eine und dieselbe Menge einer Säure zur Neutralisation, d. h. zur Salzbildung erfordert, sind sehr verschieden, allein sie sind für alle Säuren proportional.

$114{,}3 : 81{,}6 = 88{,}9 : 63{,}5 = 153{,}4 : 109{,}6 = 1{,}4 : 1$. Wenn man also eine gegebene Menge irgend einer Säure einmal in ein Kalisalz, und einmal in ein Natronsalz überführen will, so bedarf man dazu der beiden Basen stets in dem Gewichtsverhältniss von $1{,}4 : 1 = 7 : 5$.

Dasselbe Gesetz offenbart sich, wenn man umgekehrt von gegebenen Mengen von Basen ausgeht.

	100 Gewthl.		
	Kaliumhydroxyd	Natriumhydroxyd	Calciumhydroxyd
		erfordern:	
Chlorwasserstoffsäure	65,2	91,2	98,6
Salpetersäure	112,5	157,5	170,3
Schwefelsäure	87,5	122,5	132,4

Auch die Quantitäten der verschiedenen Säuren, welche eine und dieselbe Menge einer Säure zur Bildung von Salzen erfordert, sind proportional denen, die eine gegebene Menge irgend einer anderen Basis hierzu bedarf.

So z. B. ist $112{,}5 : 87{,}5 = 157{,}5 : 122{,}5 = 170{,}3 : 132{,}4 = 9 : 7$, d. h. um ein schwefelsaures und um ein salpetersaures Salz darzustellen, bedarf man, welches auch die Basis sei, für eine solche Menge der letzteren, welche von 9 Th. Salpetersäure gesättigt oder neutralisirt wird, stets nur 7 Th. Schwefelsäure.

Es leuchtet ein, welchen Nutzen man aus diesem Gesetz (Gesetz der Neutralitätsreihen früher genannt) für die Praxis ziehen kann, in welcher die Darstellung der Salze äusserst wichtig ist. Richter war der Erste, welcher zeigte, dass die Zusammensetzung aller Salze, diesem Gesetz zufolge, sich durch Rechnung finden lasse, wenn nur das Sättigungsverhältniss zwischen einer Säure und allen Basen und zwischen einer Basis und allen Säuren durch genaue Versuche festgestellt ist.

Gesetzt, man weiss, dass 100 Th. Schwefelsäure 114,3 Th. Kaliumhydroxyd erfordern, um schwefelsaures Kali zu bilden,

und dass sie andererseits 75,5 Th. Calciumhydroxyd verlangen, um schwefelsauren Kalk zu bilden, und man weiss ferner, dass 100 Th. Salpetersäure zur Bildung von salpetersaurem Kali 88,9 Th. Kaliumhydroxyd nöthig haben, so folgt die Zusammensetzung des salpetersauren Kalks aus der Proportion

$$114{,}3 : 75{,}5 = 88{,}9 : x,$$

wo $x = 58{,}7$ ist.

Alle diese Zahlen bezeichnen lediglich Verhältnissgrössen, ihr absoluter Werth ist gleichgültig. Statt 114,3 : 81,6 kann man 7 : 5 oder 56 : 40 setzen u. s. w., und sie überhaupt in zwei Reihen bringen, z. B.

Basen. Hydroxyde von		Säuren.	
Ammonium	35	Chlorwasserstoffsäure	36,5
Kalium	56	Bromwasserstoffsäure	81
Natrium	40	Jodwasserstoffsäure	128
Baryum	85,5	Fluorwasserstoffsäure	20
Strontium	61	Salpetersäure	63
Calcium	37	Chlorsäure	84,5
Magnesium	29	Schweflige Säure	41
Zink	49,5	Schwefelsäure	49
Mangan	44,5	Phosphorsäure	32,7
Eisen	45	Arsensäure	47,3
Kupfer	48,7	Kohlensäure	31
Blei	120,5	Chromsäure	59
Silber	125		

Die Zahlen geben das Verhältniss einer jeden Säure zu einer jeden Basis an, in welchem beide ein Salz bilden, sie sind also die Verbindungsgewichte der einzelnen, und da die Gewichtsmengen 35, 56, 40 u. s. w. diejenigen Mengen dieser Basen sind, welche von jeder einzelnen zur Sättigung von 36,5 Th. Chlorwasserstoffsäure oder von 31 Th. Kohlensäure u. s. w. erfordert werden, da endlich dasselbe auch für die Zahlen der Säuren gilt, 7 Th. Schwefelsäure denselben Dienst bei der Salzbildung leisten wie 9 Th. Salpetersäure, so hat man diese Zahlen oder richtiger ihr gegenseitiges Verhältniss als Aequivalente bezeichnet, das Gesetz der bestimmten Verbindungsverhältnisse das Gesetz der Aequivalente genannt.

Die gegenseitige Aequivalenz der Basen und der Säuren ist die Ursache, dass neutrale Salze bei ihrer gegenseitigen Zersetzung wieder neutrale Salze geben.

Viel später erst erkannte man, dass die Aequivalenz von Verbindungen, wie Säuren und Basen, auf der Aequivalenz der in ihnen enthaltenen Elemente beruht (S. 16).

Die Gewichtsmengen von Basen, welche in der obigen Tabelle als Aequivalente angeführt sind, enthalten gleichviel Wasserstoff, und zwar hier gerade 1 Gewthl. desselben. Z. B. 56 Th. Kaliumhydroxyd = 1 Th. Wasserstoff + 39 Th. Kalium + 16 Th. Sauerstoff; 40 Th. Natriumhydroxyd = 1 Th. Wasserstoff + 23 Th. Natrium + 16 Th. Sauerstoff; 120,5 Th. Bleihydroxyd enthalten 1 Th. Wasserstoff, 103,5 Th. Blei und 16 Th. Sauerstoff u. s. w.

Ebenso enthalten die Aequivalente der Säuren unter sich gleichviel Wasserstoff, und zwar dieselbe Menge wie die Aeq. der Basen. Z. B. 36,5 Th. Chlorwasserstoff enthalten 1 Th. Wasserstoff; 63 Th. Salpetersäure, 49 Th. Schwefelsäure, 31 Th. Kohlensäure enthalten gleichfalls je 1 Th. Wasserstoff. Aequivalente von Basen und Säuren sind also solche Gewichtsmengen, welche gleichviel Wasserstoff enthalten.

Die Aequivalenz der Basen unter sich beruht auf der Aequivalenz der in ihnen enthaltenen Metalle. Die Mengen derselben, 39 Th. Kalium, 23 Natrium, 20 Calcium, 12 Magnesium, 28 Eisen, 31,7 Kupfer, 103,5 Blei, 108 Silber sind die Aequivalente dieser Metalle (S. 8); es sind diejenigen Mengen, welche z. B. an 35,5 Th. Chlor treten, wenn die betreffenden Basen auf Chlorwasserstoffsäure wirken, also Chloride bilden.

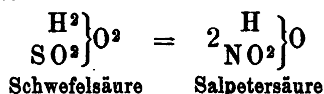
Aus dem Früheren ist bekannt, dass die Elemente ungleichwerthig sind, dass unter den Metallen Kalium, Natrium (Ammonium), Silber einwerthig, Baryum, Calcium, Blei u. s. w. aber zweiwerthig sind. Die Aequivalenz oder die Fähigkeit der Körper, bei chemischen Processen für einander einzutreten, ist, wie ihr Name sagt, Gleichwerthigkeit; ein dreiwerthiges Atom ist aequivalent drei einwerthigen, ein zweiwerthiges zwei einwerthigen. Daraus folgt, dass 1 At. Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Fe, Mn, Cu aequivalent ist zwei At. K, Na, Ag.

Die Atomgewichte sind mithin nur bei gleichwerthigen Körpern den Aequivalenten proportional (oder bei gleich gewählter Einheit gleich). Vgl. die Tabelle S. 17.

Aequivalente von Säuren sind solche Mengen, welche gleichviel Wasserstoff enthalten. Also ist

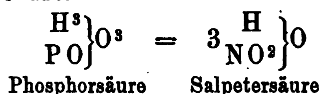
1 Mol. einer monohydrischen Säure aequivalent 1 Mol. einer anderen monohydrischen Säure, 1 Mol. einer dihydrischen aequivalent 1 Mol. einer anderen dihydrischen etc. Ferner sind aequivalent

1 Mol. einer dihydrischen Säure und 2 Mol. einer monohydrischen Säure.



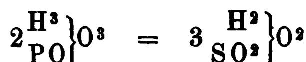
Schwefelsäure Salpetersäure

Oder 1 Mol. einer trihydrischen Säure und 3 Mol. einer monohydrischen Säure.



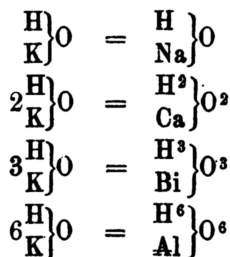
Phosphorsäure Salpetersäure

Oder 2 Mol. einer trihydrischen und 3 Mol. einer dihydrischen Säure.



Da die Werthigkeit des Radikals (NO^2 einwerthig, SO^2 zweiwerthig, PO dreiwerthig) dem Charakter der Säure entspricht, so kann man auch sagen: Säuren von ungleichwerthigen Radikalen sind aequivalent, wenn die Mengen der letzteren dies sind ($SO^2 = 2NO^2$; $PO = 3NO^2$; $3SO^2 = 2PO$).

Auch Aequivalente von Basen sind solche Mengen, welche gleichviel Wasserstoff enthalten. Hier gilt dasselbe wie für Säuren.

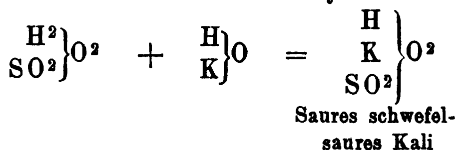


Aequivalente von Salzen sind diejenigen Mengen, welche aus Aeq. von Säuren oder Basen hervorgehen, oder diejenigen, welche bei der Wechselzersetzung zweier Salze sich bilden. Aequivalente von Haloidsalzen entsprechen gleichen Mol. Chlorwasserstoff, Aeq. von Oxy- (Sulfo-) Salzen gleichen Mol. Wasser.

Normale, saure, basische Salze. Wenn ein Salz aus der gegenseitigen Wirkung gleicher Aeq. einer Säure und einer Basis, d. h. aus solchen Mengen, welche gleichviel Wasserstoff enthalten, sich bildet, so ist dies der normale Fall; das Salz heisst ein normales Salz; es stellt gleichsam ein Säuremolekül dar, in welchem der gesammte typische (ersetzbare) Wasserstoff durch die aequiv. Menge Metall ersetzt ist, oder als ein Basismolekül, in welchem der gesammte Wasserstoff durch die aequiv. Menge eines Säureradikals ersetzt ist. Normale Salze sind die zahlreichsten, bilden sich vorzugsweise; viele zeigen neutrale Reaktion, daher sie früher neutrale Salze genannt wurden.

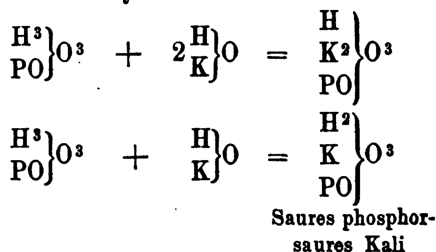
Wenn aber die Wirkung einer Säure und einer Basis in anderen Molekularverhältnissen erfolgt, so entstehen Salze, welche als saure oder basische Salze bezeichnet werden.

Saure Salze. Sie entstehen aus 1 Mol. einer dihydrischen Säure und 1 Mol. einer monohydrischen Basis.



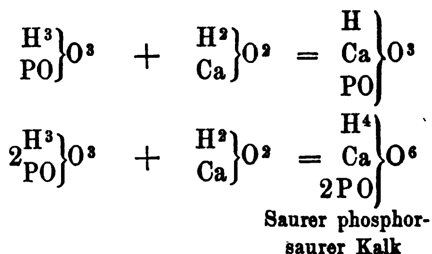
Saures schwefelsaures Kali

Oder aus 1 Mol. einer trihydrischen Säure und 2 Mol. oder 1 Mol. einer monohydrischen Basis.



Saures phosphorsaures Kali

Oder aus einer trihydrischen Säure und einer dihydrischen Basis in dem Verhältniss von 1 Mol. : 1 Mol., oder von 2 Mol. : 1 Mol.



Saurer phosphorsaurer Kalk

Saure Salze bilden sich also dann, wenn der Wasserstoff der Säure mehr beträgt als derjenige der Basis, und sie können deshalb noch zahlreicher sein, als die angeführten Beispiele darthun. Aber sie entspringen nur aus polyhydrischen Säuren. Monohydrische Säuren liefern keine sauren Salze.

Saure Salze sind Mittelglieder zwischen Säuren und normalen Salzen. Ein saures Salz ist eine Säure, in welcher der Wasserstoff nur theilweise durch ein Metall ersetzt ist.

Um sie zu bezeichnen, geht man von den normalen Salzen der betreffenden Säure aus; das Verhältniss, in welchem die Säure auf die Basen zur Bildung jener wirkt, ist für die sauren Salze (bei gleicher Menge Basis) ein grösseres, und dieses Multiplum drückt man in dem Namen des sauren Salzes aus.

Z. B. 2 Mol. einer monohydrischen Basis sättigen 1 Mol. einer dihydrischen Säure zu einem normalen Salz. Das aus 2 Mol. jener und 2 Mol. dieser, d. h. aus je 1 Mol. beider entstehende ist ein zweifach saures Salz.

$2HKO + H^2SO^4 = K^2SO^4$, normales schwefelsaures Kali.
$HKO + H^2SO^4 = HKSO^4$, zweifach schwefelsaures Kali.

Ebenso:

$3HKO + H^3PO^4 = K^3PO^4$, normales phosphorsaures Kali.
$2HKO + H^3PO^4 = HK^2PO^4$, anderthalbfach „
$HKO + H^3PO^4 = H^2KPO^4$, dreifach „

denn Basis und Säure stehen hier in dem Verhältniss von

				Säuremenge
3 Mol.	:	1 Mol.	=	1
3 „	:	$1\frac{1}{2}$ „	=	$1\frac{1}{2}$
3 „	:	3 „	=	3

Oder



$3H^2CaO^2 + 2H^3PO^4 = Ca^3P^2O^8$, normal. phosphors. Kalk.



$H^2CaO^2 + H^3PO^4 = HCaPO^4$, anderthalbfach „



$H^2CaO^2 + 2H^3PO^4 = H^4CaP^2O^8$, dreifach „

denn Basis und Säure verhalten sich wie

		Säuremenge
3 Mol.	: 2 Mol.	= 1
3 „	: 3 „	= 1½
3 „	: 6 „	= 3

Die Sättigungsstufe eines sauren Salzes erkennt man leicht aus dem Verhältniss des Metalls zum Säureradikal.

Normales Kalisulfat	enthält	K^2S	= 2 : 1
Zweifach s. „	„	KS	= 2 : 2
Normales Kaliphosphat	„	K^3P	= 3 : 1
Anderthalbfach s. „	„	K^2P	= 3 : 1½
Dreifach saures „	„	KP	= 3 : 3
Normales Kalkphosphat	„	Ca^3P^2	= 1½ : 1
Anderthalbfach s. „	„	CaP	= 1½ : 1½
Dreifach saures „	„	CaP^2	= 1½ : 3

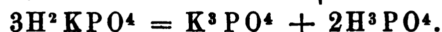
Ein saures Salz lässt sich immer als eine Verbindung von 1 Mol. normalen Salzes mit 1 oder n Mol. Säure betrachten.



$$2HKSO^4 = K^2SO^4 + H^2SO^4.$$



$$3HK^2PO^4 = 2K^3PO^4 + H^3PO^4.$$



$$3H^2KPO^4 = K^3PO^4 + 2H^3PO^4.$$



$$3HCaPO^4 = Ca^3P^2O^8 + H^3PO^4.$$



$$3H^4CaP^2O^8 = Ca^3P^2O^8 + 4H^3PO^4.$$

Allein diese Betrachtung ist ohne besonderen Werth. Saure Salze werden von Wasser in dieser Art nur dann zersetzt, wenn das normale Salz unlöslich ist.

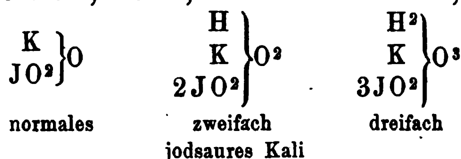
Im Allgemeinen nimmt man an, dass monohydrische Säuren überhaupt keine sauren Salze bilden, weil sie nur 1 At. Wasserstoff enthalten, welches nur ganz oder gar nicht vertreten sein könne. Indessen ist dies doch nicht gegründet. Die Fluorwasserstoffsäure bildet zwei Salze mit HKO, je nachdem 1 oder 2 Mol. von ihr auf 1 Mol. des letzteren wirken,



$$KFl \qquad \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}Fl^2$$

Normales Saures
Fluorkalium

Die Jodsäure, HJO^3, liefert drei Kalisalze,

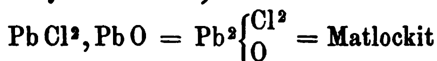


$$\left.\begin{matrix}K\\JO^2\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\K\\2JO^2\end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\K\\3JO^2\end{matrix}\right\}O^3$$

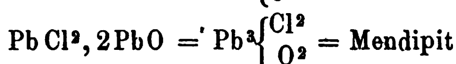
normales — zweifach — dreifach
jodsaures Kali

und auch von anderen monohydrischen Säuren möchte es saure Salze geben. Dieselben entsprechen 2 oder 3 Mol. der Säure gerade ebenso, wie die normalen Salze derselben Säuren mit di- oder trihydrischen Basen.

Basische Salze. Es giebt eine grosse Zahl von Verbindungen von Haloidsalzen mit den entsprechenden Oxyden (Oxychloride, Oxyfluoride etc.). So z. B.

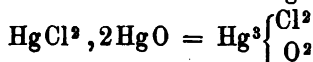


$$PbCl^2, PbO = Pb^2\left\{\begin{matrix}Cl^2\\O\end{matrix}\right. = \text{Matlockit}$$



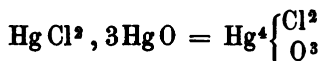
$$PbCl^2, 2PbO = Pb^3\left\{\begin{matrix}Cl^2\\O^2\end{matrix}\right. = \text{Mendipit}$$

Ebenso die Brom- und Jodverbindungen.



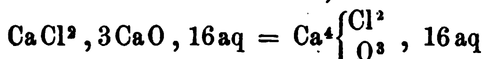
$$HgCl^2, 2HgO = Hg^3\left\{\begin{matrix}Cl^2\\O^2\end{matrix}\right.$$

und

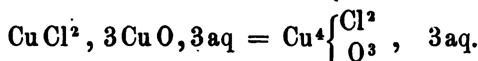


$$HgCl^2, 3HgO = Hg^4\left\{\begin{matrix}Cl^2\\O^3\end{matrix}\right.$$

Enthalten diese Verbindungen Wasser, so scheint dies als Krystallwasser vorhanden zu sein, z. B.



$$CaCl^2, 3CaO, 16aq = Ca^4\left\{\begin{matrix}Cl^2\\O^3\end{matrix}\right., 16aq$$



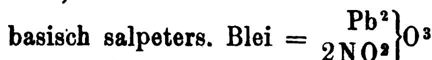
$$CuCl^2, 3CuO, 3aq = Cu^4\left\{\begin{matrix}Cl^2\\O^3\end{matrix}\right., 3aq.$$

Alle solche Salze entsprechen einem vielfachen Typus Chlorwasserstoff, z. B. $Cu^4\left\{\begin{matrix}Cl^2\\O^3\end{matrix}\right. = H^8Cl^8$.

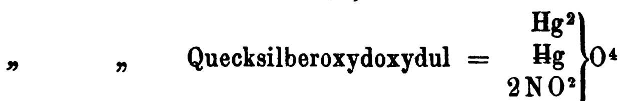
Hinsichtlich ihrer Bildung stimmen sie vollständig überein mit den basischen Oxysalzen. In der Regel entstehen nämlich alle diese Verbindungen aus den normalen Salzen durch Hinzufügung der eigenen Basis, oder durch Zusatz einer gewissen Menge einer starken Basis, welche sich dadurch in das Salz der entsprechenden Säure verwandelt, oder durch die Einwirkung des Wassers auf normale oder minder basische

Salze, wobei ein Theil Säure frei wird. Endlich bilden sich basische Salze bei der Fällung normaler Erd- und Metallsalze (von Mg, Zn, Mn, Cu etc.) mit kohlensauren oder borsauren Alkalien. Ueberhaupt giebt die Wirkung der Säuren auf schwächere Basen am leichtesten Anlass zu ihrer Entstehung.

Viele dieser Salze sind, auch auf nassem Wege dargestellt, wasserfrei, und geben auch kein Wasser als Zersetzungsprodukt, d. h. sie enthalten keinen Wasserstoff. Dahin gehören z. B.



basisch salpeters. Blei = $\left.\begin{matrix}Pb^2\\ 2NO^2\end{matrix}\right\}O^3$



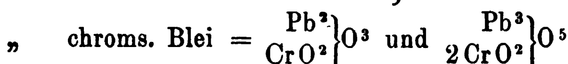
„ „ Quecksilberoxydoxydul = $\left.\begin{matrix}Hg^2\\ Hg\\ 2NO^2\end{matrix}\right\}O^4$



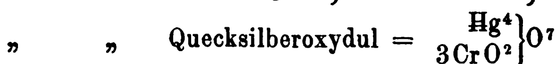
„ schwefels. Quecksilberoxyd = $\left.\begin{matrix}Hg^3\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^4$



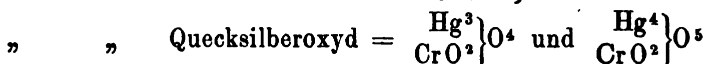
„ „ Wismuth = $\left.\begin{matrix}Bi^2\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^4$



„ chroms. Blei = $\left.\begin{matrix}Pb^2\\ CrO^2\end{matrix}\right\}O^3$ und $\left.\begin{matrix}Pb^3\\ 2CrO^2\end{matrix}\right\}O^5$



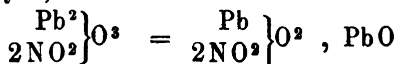
„ „ Quecksilberoxydul = $\left.\begin{matrix}Hg^4\\ 3CrO^2\end{matrix}\right\}O^7$



„ „ Quecksilberoxyd = $\left.\begin{matrix}Hg^3\\ CrO^2\end{matrix}\right\}O^4$ und $\left.\begin{matrix}Hg^4\\ CrO^2\end{matrix}\right\}O^5$

u. s. w.

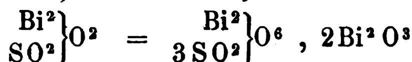
Basische Salze dieser Art können in doppelter Weise aufgefasst werden: 1. als molekulare Anlagerungen normaler Salze und Oxyde, z. B.



$$\left.\begin{matrix}Pb^2\\ 2NO^2\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}Pb\\ 2NO^2\end{matrix}\right\}O^2,\ PbO$$



$$\left.\begin{matrix}Hg^3\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}Hg\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^2,\ 2HgO$$

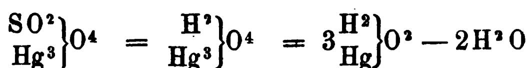


$$\left.\begin{matrix}Bi^2\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Bi^2\\ 3SO^2\end{matrix}\right\}O^6,\ 2Bi^2O^3$$

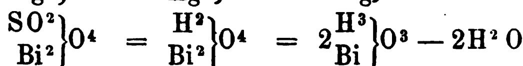
2. Als Basen, aus welchen ein oder mehrere Mol. Wasser ausgetreten sind, und in welchen der Rest des Wasserstoffs durch ein Metallaequivalent ersetzt ist.



$$\left.\begin{matrix}2NO^2\\ Pb^2\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}H^2\\ Pb^2\end{matrix}\right\}O^3 = 2\left.\begin{matrix}H^2\\ Pb\end{matrix}\right\}O^2 - H^2O$$



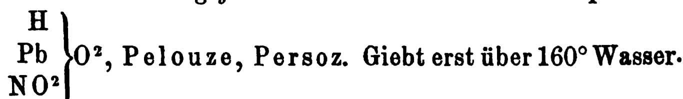
$$\left.\begin{matrix}SO^2\\Hg^3\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}H^2\\Hg^3\end{matrix}\right\}O^4 = 3\left.\begin{matrix}H^2\\Hg\end{matrix}\right\}O^2 - 2H^2O$$



$$\left.\begin{matrix}SO^2\\Bi^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}H^2\\Bi^2\end{matrix}\right\}O^4 = 2\left.\begin{matrix}H^3\\Bi\end{matrix}\right\}O^3 - 2H^2O$$

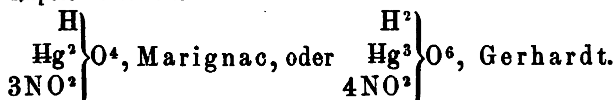
Der grösste Theil der basischen Salze giebt aber beim Erhitzen Wasser. Man nimmt an, dass dieses Wasser nicht als solches vorhanden sei, dass es sich erst bilde, und dass die basischen Salze gleichsam als die Basen selbst aufzufassen seien, in denen nur ein Theil des Wasserstoffs durch ein Säureradikal ersetzt sei. Dieser Ansicht gemäss entstehen sie aus Säure und Basis in dem Fall, wo der Wasserstoff der letzteren den der Säure überwiegt.

In der That kennt man nicht wenige basische Salze, deren Zusammensetzung jener Ansicht vollkommen entspricht.



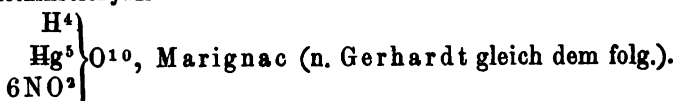
$\left.\begin{matrix}H\\Pb\\NO^2\end{matrix}\right\}O^2$, Pelouze, Persoz. Giebt erst über 160° Wasser.

Halb salpetersaures Blei



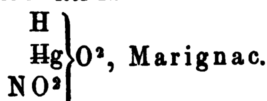
$\left.\begin{matrix}H\\Hg^2\\3NO^2\end{matrix}\right\}O^4$, Marignac, oder $\left.\begin{matrix}H^2\\Hg^3\\4NO^2\end{matrix}\right\}O^6$, Gerhardt.

Dreiviertel salpeters. Quecksilberoxydul



$\left.\begin{matrix}H^4\\Hg^5\\6NO^2\end{matrix}\right\}O^{10}$, Marignac (n. Gerhardt gleich dem folg.).

Dreifünftel Nitrat



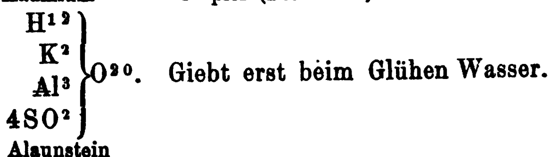
$\left.\begin{matrix}H\\Hg\\NO^2\end{matrix}\right\}O^2$, Marignac.

Halbnitrat



$\left.\begin{matrix}H^2\\Cd^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^4$ $\left.\begin{matrix}H^6\\Cu^4\\SO^2\end{matrix}\right\}O^8$

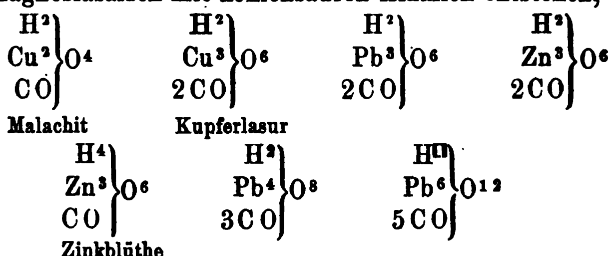
Halb schwefelsaures Kadmium — Viertel schwefelsaures Kupfer (Brochantit)



$\left.\begin{matrix}H^{12}\\K^2\\Al^3\\4SO^2\end{matrix}\right\}O^{20}$. Giebt erst beim Glühen Wasser.

Alaunstein

Hierher gehören ferner zahlreiche basische Carbonate, welche durch Fällung von Kupfer-, Blei-, Zink-, Mangan- oder Magnesiasalzen mit kohlensauren Alkalien entstehen, z. B.



$$\left.\begin{matrix}H^2\\Cu^2\\CO\end{matrix}\right\}O^4 \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\Cu^3\\2CO\end{matrix}\right\}O^6 \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\Pb^3\\2CO\end{matrix}\right\}O^6 \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\Zn^3\\2CO\end{matrix}\right\}O^6$$

Malachit — Kupferlasur

$$\left.\begin{matrix}H^4\\Zn^3\\CO\end{matrix}\right\}O^6 \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\Pb^4\\3CO\end{matrix}\right\}O^8 \qquad \left.\begin{matrix}H^{2}\\Pb^6\\5CO\end{matrix}\right\}O^{12}$$

Zinkblüthe

Oft aber geben basische Salze mehr Wasser; der Ueberschuss ist dann als Hydratwasser zu betrachten.

$$\left.\begin{matrix}H^6\\Cu^4\\S^2O^4\end{matrix}\right\}O^8, \text{ aq.}$$ Viertel unterschwefels. Kupferoxyd

$$\left.\begin{matrix}H^{10}\\Zn^6\\SO^2\end{matrix}\right\}O^{12}, \text{ 5 aq.}$$ Sechstel schwefels. Zink.

$$\left.\begin{matrix}H^{14}\\Cu^8\\SO^2\end{matrix}\right\}O^{16}, \text{ 5aq} \qquad \left.\begin{matrix}H^6\\Cu^4\\SO^2\end{matrix}\right\}O^8, \text{ aq}$$

Achtel schwefelsaures Kupfer — Viertel Sulfat, künstlich dargestellt

$$\left.\begin{matrix}H^2\\U^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^4, \text{ aq} \qquad \left.\begin{matrix}H\\Bi\\SO^2\end{matrix}\right\}O^3, \text{ aq}$$

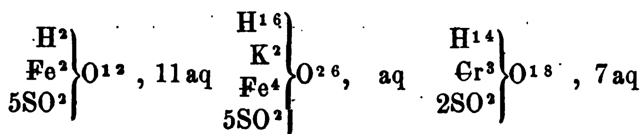
Halb schwefelsaures Uranoxydul — Zweidrittel schwefelsaures Wismuth

$$\left.\begin{matrix}H^4\\Al\\SO^2\end{matrix}\right\}O^6, \text{ 7aq.}$$ Drittel schwefelsaure Thonerde, natürliche (Aluminit) und künstliche.

$$\left.\begin{matrix}H^{10}\\Al^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^{22}, \text{ 5aq.}$$ Sechstelsulfat (Felsöbanyit).

$$\left.\begin{matrix}H^{10}\\Fe^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^{12}, \text{ aq} \qquad \left.\begin{matrix}H^4\\Fe\\SO^2\end{matrix}\right\}O^6, \text{ aq} \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\Fe\\2SO^2\end{matrix}\right\}O^6, \text{ 9aq}$$

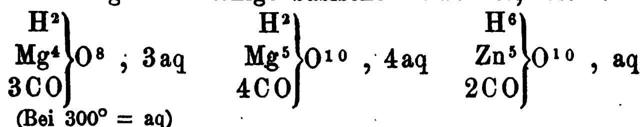
Sechstelsulfat (Vitriolocker) — Drittelsulfat — Zweidrittelsulfat (Stypticit)



$\left.\begin{matrix}H^2\\Fe^2\\5SO^2\end{matrix}\right\}O^{12}$, 11aq $\left.\begin{matrix}H^{16}\\K^2\\Fe^4\\5SO^2\end{matrix}\right\}O^{26}$, aq $\left.\begin{matrix}H^{14}\\Cr^3\\2SO^2\end{matrix}\right\}O^{18}$, 7aq

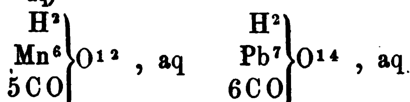
Fünfsechstelsulfat (Copiapit) Gelbeisenerz Zweineuntel.schwefelsaures Chromoxyd

Hierher gehören einige basische Carbonate, wie z. B.



$\left.\begin{matrix}H^2\\Mg^4\\3CO\end{matrix}\right\}O^8$, 3aq $\left.\begin{matrix}H^2\\Mg^5\\4CO\end{matrix}\right\}O^{10}$, 4aq $\left.\begin{matrix}H^6\\Zn^5\\2CO\end{matrix}\right\}O^{10}$, aq

(Bei 300° = aq)



$\left.\begin{matrix}H^2\\Mn^6\\5CO\end{matrix}\right\}O^{12}$, aq $\left.\begin{matrix}H^2\\Pb^7\\6CO\end{matrix}\right\}O^{14}$, aq.

Allein andere basische Salze geben bei der Untersuchung weniger Wasser, als die herrschende Ansicht verlangt, und es befinden sich darunter mehrere wohlbekannte Salze.



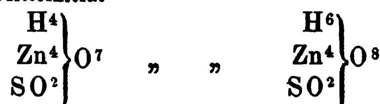
$\left.\begin{matrix}H^2\\Bi^2\\2NO^2\end{matrix}\right\}O^5$ sollte sein $\left.\begin{matrix}H^4\\Bi^2\\2NO^2\end{matrix}\right\}O^6$

Drittelnitrat



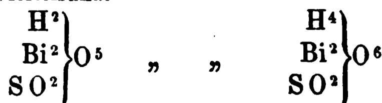
$\left.\begin{matrix}H^2\\Cu^3\\2NO^2\end{matrix}\right\}O^5$ „ „ $\left.\begin{matrix}H^4\\Cu^3\\2NO^2\end{matrix}\right\}O^6$

Drittelnitrat



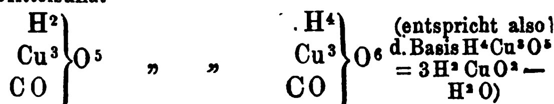
$\left.\begin{matrix}H^4\\Zn^4\\SO^2\end{matrix}\right\}O^7$ „ „ $\left.\begin{matrix}H^6\\Zn^4\\SO^2\end{matrix}\right\}O^8$

Viertelsulfat

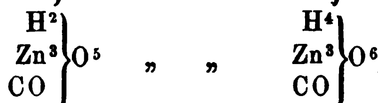


$\left.\begin{matrix}H^2\\Bi^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^5$ „ „ $\left.\begin{matrix}H^4\\Bi^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^6$

Drittelsulfat

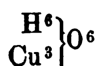
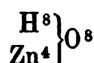


$\left.\begin{matrix}H^2\\Cu^3\\CO\end{matrix}\right\}O^5$ „ „ $\left.\begin{matrix}H^4\\Cu^3\\CO\end{matrix}\right\}O^6$ (entspricht also d. Basis $H^4Cu^3O^5 = 3H^2CuO^2 - H^2O$)

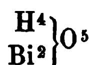
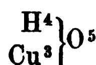
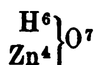


$\left.\begin{matrix}H^2\\Zn^3\\CO\end{matrix}\right\}O^5$ „ „ $\left.\begin{matrix}H^4\\Zn^3\\CO\end{matrix}\right\}O^6$

und mehrere andere. Alle diese Salze entsprechen nicht den ursprünglichen Basen

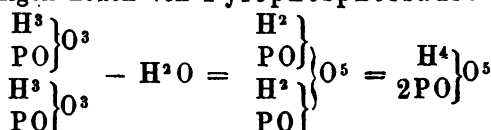
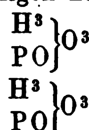
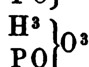
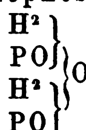
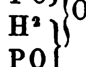
sondern

d. h. den Basen nach dem Austritt von 1 Mol. Wasser. Wir werden weiterhin sehen, dass polyhydrische Basen allerdings sich in dieser Art zersetzen können. Dennoch ist die Theorie der basischen Salze bis jetzt noch sehr mangelhaft.

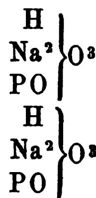
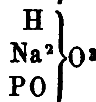
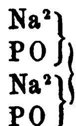
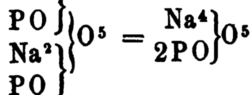
Wenn aus einem oder mehreren Mol. einer Säure ein Theil des Wasserstoffs und Sauerstoffs in der Form von (einem oder mehreren Mol.) Wasser austritt, so entstehen neue Säuren, welche gewöhnlich als Modifikationen der ursprünglichen bezeichnet werden. Die allgemeinste Ursache ihrer Bildung ist der Einfluss höherer Temperaturen.

Wird Phosphorsäure erhitzt, so tritt aus je 2 Mol. ein Drittel des Wasserstoffs = 2 Atome, und 1 At. Sauerstoff in der Gestalt von Wasser aus. Dadurch werden beide Mol. zu einem einzigen neuen von Pyrophosphorsäure vereinigt.

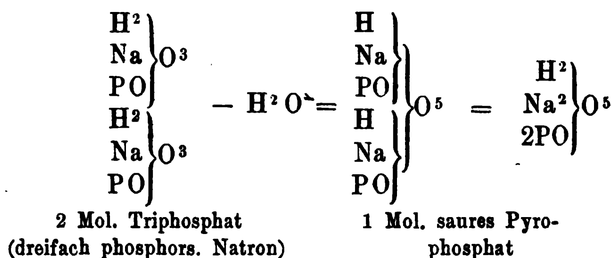






2 Mol. Phosphorsäure — 1 Mol. Pyrophosphorsäure

Dasselbe erfolgt, wenn saure Phosphate erhitzt werden, z. B. von Natrium.

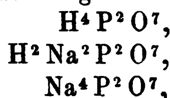





2 Mol. Sesquiphosphat (anderthalbfach phosphorsaures Natron) — 1 Mol. normales Pyrophosphat

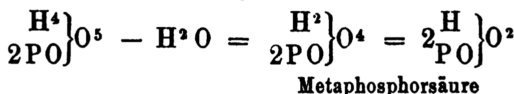


2 Mol. Triphosphat (dreifach phosphors. Natron) 1 Mol. saures Pyrophosphat

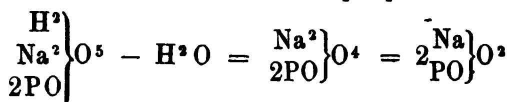
Von den drei Verbindungen



ist nur die letzte beständig; die erste und zweite verlieren in stärkerer Hitze abermals Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser, indem sie sich in Metaphosphorsäure und metaphosphorsaures Natron verwandeln.



Metaphosphorsäure



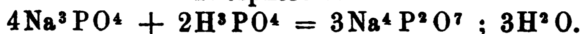
Metaphosphorsaures Natron

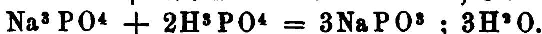
Es mag vorläufig dahingestellt bleiben, ob hierbei 1 oder 2 Mol. der neuen Verbindung entstehen.

Während die Salze der weiteren Einwirkung der Wärme widerstehen, zersetzt sich die freie Säure in diesem Fall, wenigstens zum Theil, in Wasser und Phosphorsäureanhydrid.



Diese oder mit ihnen polymere Modifikationen entstehen auch auf dem entgegengesetzten Wege, durch Erhitzen von Phosphaten mit freier Phosphorsäure.

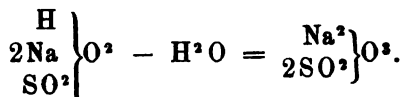




Auf diesem Wege entstehen Pyro- und Metaphosphate, indem das Anhydrid, P^2O^5, in das Phosphat eintritt. Dasselbe findet aber auch bei anderen Säuren statt.

Aus einer Auflösung von Schwefelsäureanhydrid, SO^3, in Schwefelsäure, H^2SO^4, krystallisirt eine Säure = $H^2S^2O^7$,

gleichsam eine direkte Verbindung jener beiden, in welche sie auch durch Erwärmen zerfällt. Sie bildet indessen Salze, z. B. $Na^2 S^2 O^7$, und man hat sie deshalb Dischwefelsäure genannt. Ein solches Salz entsteht beim Erhitzen von einem sauren schwefelsauren Salze.



$$\left.\begin{matrix} H \\ 2Na \\ SO^2 \end{matrix}\right\} O^2 - H^2O = \left.\begin{matrix} Na^2 \\ 2SO^2 \end{matrix}\right\} O^3.$$

2 Mol. sauren Sulfats zersetzen sich mithin in 1 Mol. Wasser und 1 Mol. dischwefelsaures Natron.

Chromsäure und Schwefelsäure, beide dihydrisch, isomorphe Salze bildend, unterscheiden sich dennoch dadurch, dass die erste keine sauren Salze liefert.*)

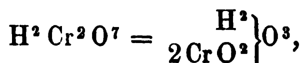
Normales schwefelsaures Kali = $K^2 SO^4$.
„ chromsaures Kali = $K^2 CrO^4$.
Saures schwefelsaures Kali = $(HK)SO^4$.

Fügt man Chromsäure zur Auflösung des normalen Chromats, so erhält man das bekannte rothe Salz, welches keinen Wasserstoff enthält und



$$K^2 Cr^2 O^7,$$

mithin dem dischwefelsauren Kali ganz analog ist, und durch Addition des Anhydrids, CrO^3, zu dem Chromat ebenso entsteht, wie ein Pyro- und Metaphosphat aus einem Phosphat durch Eintreten von $P^2 O^5$. Man hat es daher dichromsaures Kali genannt, und von einer freilich noch nicht dargestellten Dichromsäure,



$$H^2 Cr^2 O^7 = \left.\begin{matrix} H^2 \\ 2CrO^2 \end{matrix}\right\} O^3,$$

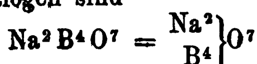
abgeleitet. Bekanntlich entsteht dieses Salz in gleicher Art aus dem normalen durch jede andere Säure, selbst eine schwächere, wie Essigsäure.

Viele polyhydrische Säuren verhalten sich wie die genannten.

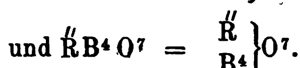
Borsäure ist $H^3 BO^3 = \left.\begin{matrix} H^3 \\ B \end{matrix}\right\} O^3$, zersetzt sich aber bei 100° in $H^2 O$ und HBO^2, welche sich zu jener verhält, wie Metaphosphorsäure zu Phosphorsäure. Allein die wichtigsten

*) Wenigstens nach den bisherigen Versuchen.

borsauren Salze entsprechen keiner von beiden, denn der Borax und die ihm analogen sind



$$Na^2B^4O^7 = \left.\begin{matrix}Na^2\\ B^4\end{matrix}\right\}O^7$$



$$\text{und } \overset{\prime\prime}{R}B^4O^7 = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{R}\\ B^4\end{matrix}\right\}O^7.$$

Sie gehören einer Tetraborsäure an, d. h. einer Säure, entstanden aus 4 Mol. Borsäure durch Austreten von 5 Mol. Wasser,



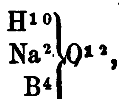
$$4H^3BO^3 - 5H^2O = H^2B^4O^7,$$

oder entstanden aus 4 Mol. HBO^2 durch Austreten von 1 Mol. Wasser,



$$4HBO^2 - H^2O = H^2B^4O^7.$$

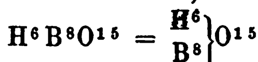
Jedenfalls ist diese Säure für sich nicht bekannt. In keinem Fall darf man den Borax als ein saures Salz betrachten, 4 Mol. der Säure H^3BO^3 entsprechend,



$$\left.\begin{matrix}H^{10}\\ Na^2\\ B^4\end{matrix}\right\}O^{12},$$

weil das geglühte Salz durch Liegen an der Luft 5 Mol. Wasser (und wahrscheinlich die doppelte Menge) wieder anzieht.

Andere borsaure Salze sind $= \overset{\prime\prime}{R}^3B^8O^{15}$, und lassen auf die Existenz einer Oktoborsäure,



$$H^6B^8O^{15} = \left.\begin{matrix}H^6\\ B^8\end{matrix}\right\}O^{15}$$

schliessen, welche



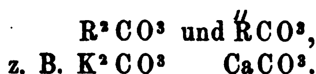
$$= 8H^3BO^3 - 9H^2O = H^6B^8O^{15}$$



$$\text{oder} = 8HBO^2 - H^2O = H^6B^8O^{15}$$

ist.

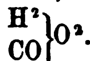
Die Kohlensäure ist als solche unbekannt, wahrscheinlich wegen leichter Zersetzbarkeit in Wasser und das gasförmige Anhydrid CO^2. Aus der vierwerthigen Natur des Kohlenstoffs schliesst man, dass sie $= H^4CO^4$ sein würde, also eine tetrahydrische Säure, $\left.\begin{matrix}H^4\\ C\end{matrix}\right\}O^4$. Nun kennt man aber Salze, die einer solchen Säure entsprächen, nicht, d. h. Carbonate, welche 4 At. eines einwerthigen oder 2 At. eines zweiwerthigen Metalls gegen 1 At. Kohlenstoff enthielten. Diejenigen Carbonate, welche man für die normalen halten muss, sind



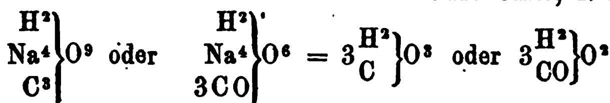
Sie entsprechen mithin einer Kohlensäure H^2CO^3 = $H^4CO^4 - H^2O$, oder



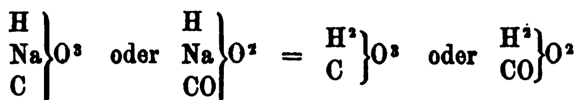
Da diese Säure dihydrisch ist, so nimmt man in ihr meist ein zweiwerthiges Radikal, CO, an, und bezeichnet sie als



Sie bildet anderthalb- und zweifach saure Salze, z. B.

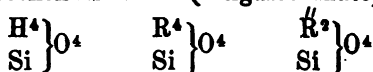


Anderthalbfach kohlensaures Natron

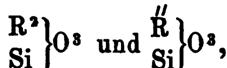


Zweifach kohlensaures Natron

Keine andere Säure bietet so zahlreiche Modifikationen dar als die Kieselsäure. Die ursprüngliche Säure und die derselben entsprechenden Salze (Singulosilikate) sind bekannt.



Die zahlreichste Klasse der Silikate (Bisilikate) ist jedoch



ihnen entspricht eine Kieselsäure, H^2SiO^3, welche

$$= H^4SiO^4 - H^2O$$

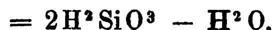
ist (Metakieselsäure).

Während das Mol. aller dieser Silikate 1 At. Si enthält (Monosilikate), giebt es eine grosse Zahl solcher, deren Mol. 2 und mehr At. Si enthält (Polysilikate), die mithin als Salze von Polykieselsäuren angesehen werden müssen, welche entstanden sein können, indem aus 2 oder mehreren Mol. H^4SiO^4 oder H^2SiO^3 Wassermol. austraten. Z. B.

Dikieselsäuren.



$$H^2Si^2O^5 = 2H^4SiO^4 - 3H^2O.$$

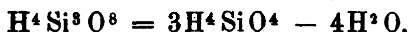


$$= 2H^2SiO^3 - H^2O.$$

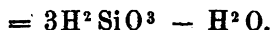


$$H^6Si^2O^7 = 2H^4SiO^4 - H^2O.$$

Trikieselsäuren.



$$H^4Si^3O^8 = 3H^4SiO^4 - 4H^2O.$$



$$= 3H^2SiO^3 - H^2O.$$

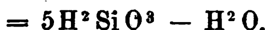


$$H^8Si^3O^{10} = 3H^4SiO^4 - 2H^2O.$$

Pentakieselsäure.

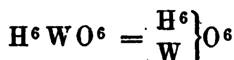


$$H^8Si^5O^{14} = 5H^4SiO^4 - 6H^2O.$$



$$= 5H^2SiO^3 - H^2O.$$

Antimon-, Zinn-, Molybdän- und Wolframsäure sind nicht weniger reich an Modifikationen. Wählen wir blos die letztgenannte, welche als Verbindung des sechswerthigen Elements Wolfram



$$H^6WO^6 = \left.\begin{matrix} H^6 \\ W \end{matrix}\right\} O^6$$

sein sollte. Allein die freie Säure ist H^2WO^4, die entsprechenden Salze sind



$$R^2WO^4 \text{ und } \overset{\prime\prime}{R}WO^4.$$

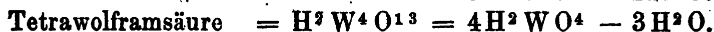
Ausserdem aber giebt es zahlreiche Polywolframsäuren, wie



Diwolframsäure $= H^2W^2O^7 = 2H^2WO^4 - H^2O.$



Triwolframsäure $= H^2W^3O^{10} = 3H^2WO^4 - 2H^2O.$



Tetrawolframsäure $= H^2W^4O^{13} = 4H^2WO^4 - 3H^2O.$

(Metawolframsäure)



Pentawolframsäure $= H^4W^5O^{17} = 5H^2WO^4 - 3H^2O.$



Heptawolframsäure $= H^6W^7O^{24} = 7H^2WO^4 - 4H^2O.$



Dodekawolframsäure $= H^{10}W^{12}O^{41} = 12H^2WO^4 - 7H^2O.$

Es mag gewagt erscheinen, die Existenz so zahlreicher Säuremodifikationen anzunehmen, welche für sich zum kleinsten Theil bekannt sind, allein das Bestehen der Salze nöthigt zu ihrer Annahme. Der Grund, weshalb sie selten darstellbar sind, liegt wahrscheinlich in der Leichtigkeit, mit welcher sie unter dem Einfluss von Wärme oder Lösungsmitteln sich verändern. Pyro- und Metaphosphorsäure erhalten sich in aufgelöster Form nicht, sie verwandeln sich in Phosphorsäure; Dischwefelsäure wird in Wasser zu Schwefelsäure; aus der Auflösung von HBO^2 krystallisirt H^3BO^3; Tetrawolframsäure geht beim Erhitzen ihrer Auflösung in unlösliche H^2WO^4 über.

Selbst Salze mancher dieser Säuren zeigen keine Beständigkeit, wenn sie mit Wasser in längerer Berührung stehen, und namentlich Wärme mitwirkt. Trifft die Umwandlung der Pyrophosphate in Phosphate erst beim Erhitzen mit Wasser bei 280° ein, so erfolgt sie in anderen Fällen schon bei gewöhnlicher Temperatur (dischwefelsaures Kali löst sich als saures schwefelsaures Kali auf, $K^2S^2O^7 + H^2O = 2KHSO^4$) oder in der Siedhitze (dodekawolframsaures Natron zersetzt sich beim Kochen seiner Auflösung in Heptawolframiat und Tetrawolframiat;



$$5Na^{10}W^{12}O^{41} = 8Na^6W^7O^{24} \; ; \; Na^2W^4O^{13}).$$

Auch borsaure Salze sind nicht unverändert in wässriger Auflösung enthalten, denn es ist bekannt, dass Borax durch Wasser zersetzt wird.

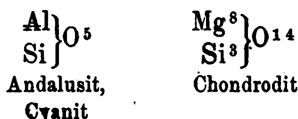
In anderen Fällen bringt weder Wasser noch erhöhte Temperatur eine Zersetzung hervor; so beim dichromsauren Kali.

Während eine polyhydrische Säure soviel Mol. Wasser entspricht, als sie (ersetzbare) Wasserstoffatome enthält, ist dies bei Säuremodifikationen, welche durch Austreten von Wasser sich bilden, nicht der Fall.

Metaphosphorsäure	=	$\left.\begin{matrix}H\\PO\end{matrix}\right\}O^2$,	monohydrisch	=	$2H^2O$.
Metaantimonsäure	=	$\left.\begin{matrix}H\\SbO\end{matrix}\right\}O^2$,	„	=	„
Borsäure	=	$\left.\begin{matrix}H\\B\end{matrix}\right\}O^2$,	„	=	„
Triborsäure	=	$\left.\begin{matrix}H\\B^3\end{matrix}\right\}O^5$,	„	=	$5H^2O$.
Dichromsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^2\\2CrO^2\end{matrix}\right\}O^3$,	dihydrisch	=	$3H^2O$.
Tetraborsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^2\\B^4\end{matrix}\right\}O^7$,	„	=	$7H^2O$.
Kieselsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^2\\Si\end{matrix}\right\}O^3$,	„	=	$3H^2O$.
Molybdänsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^2\\Mo\end{matrix}\right\}O^4$,	„	=	$4H^2O$.
Wolframsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^2\\W\end{matrix}\right\}O^4$,	„	=	„

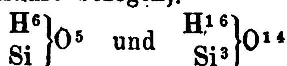
Dikieselsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^2\\Si^2\end{matrix}\right\}O^5$	, dihydrisch	=	$5H^2O$.
Diwolframsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^2\\W^2\end{matrix}\right\}O^7$	, „	=	$7H^2O$.
Triwolframsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^2\\W^3\end{matrix}\right\}O^{10}$	, „	=	$10H^2O$.
Pyrophosphorsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^4\\2PO\end{matrix}\right\}O^5$	, tetrahydrisch	=	$5H^2O$.
Pyroantimonsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^4\\2SbO\end{matrix}\right\}O^5$	, „	=	„
Tetrawolframsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^2\\W^4\end{matrix}\right\}O^{13}$	, dihydrisch	=	$13H^2O$.
Trikieselsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^4\\Si^3\end{matrix}\right\}O^8$	, tetrahydrisch	=	$8H^2O$.
Pentaborsäure	=	$\left.\begin{matrix}H\\B^5\end{matrix}\right\}O^8$	, monohydrisch	=	„
Pentawolframsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^4\\W^5\end{matrix}\right\}O^{17}$	, tetrahydrisch	=	$17H^2O$.
Heptawolframsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^6\\W^7\end{matrix}\right\}O^{24}$	, hexahydrisch	=	$24H^2O$.
Oktoborsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^6\\B^8\end{matrix}\right\}O^{15}$	, „	=	$15H^2O$.
Dodekawolframsäure	=	$\left.\begin{matrix}H^{10}\\W^{12}\end{matrix}\right\}O^{41}$	, dekahydrisch	=	$41H^2O$.

Ein Salz entsteht ebensowohl aus einer Säure bei ganzem oder theilweisem Ersatz des Wasserstoffs durch Metall, als auch aus einer Basis bei ganzem oder theilweisem Ersatz ihres Wasserstoffs durch ein Säureradikal. Dies beweisen manche Salze, welche aus der Säure sich nicht ableiten lassen. So giebt es Silikate, wie

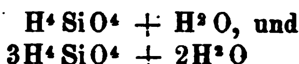


Andalusit, Cyanit — Chondrodit

welche, auf Kieselsäure bezogen,

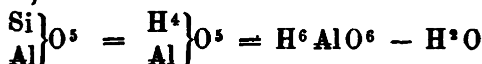


voraussetzen würden, und welche

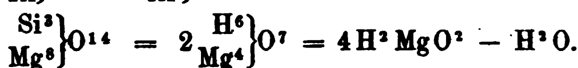


$$H^4SiO^4 + H^2O, \text{ und}$$
$$3H^4SiO^4 + 2H^2O$$

sein würden. Allein solche Verbindungen entsprechen gewissen Basen,



$$\left.\begin{matrix}Si\\Al\end{matrix}\right\}O^5 = \left.\begin{matrix}H^4\\Al\end{matrix}\right\}O^5 = H^6AlO^6 - H^2O$$



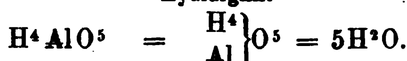
$$\left.\begin{matrix}Si^3\\Mg^8\end{matrix}\right\}O^{14} = 2\left.\begin{matrix}H^6\\Mg^4\end{matrix}\right\}O^7 = 4H^2MgO^2 - H^2O.$$

Auch aus einem oder mehreren Mol. einer polyhydrischen Basis kann, in der Regel durch den Einfluss der Wärme, Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser austreten; die so veränderte Basis entspricht gleichfalls nicht mehr so vielen Wassermolekülen, als sie Wasserstoffatome enthält.

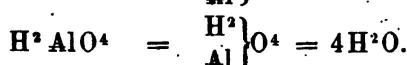


$$H^6AlO^6 = \left.\begin{matrix}H^6\\Al\end{matrix}\right\}O^6 = 6H^2O.$$

Hydrargillit

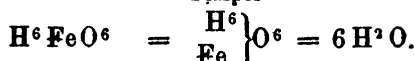


$$H^4AlO^5 = \left.\begin{matrix}H^4\\Al\end{matrix}\right\}O^5 = 5H^2O.$$

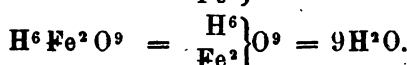


$$H^2AlO^4 = \left.\begin{matrix}H^2\\Al\end{matrix}\right\}O^4 = 4H^2O.$$

Diaspor

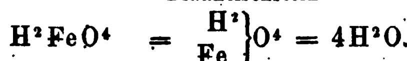


$$H^6FeO^6 = \left.\begin{matrix}H^6\\Fe\end{matrix}\right\}O^6 = 6H^2O.$$



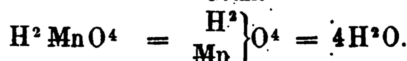
$$H^6Fe^2O^9 = \left.\begin{matrix}H^6\\Fe^2\end{matrix}\right\}O^9 = 9H^2O.$$

Brauneisenstein



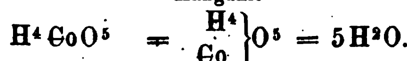
$$H^2FeO^4 = \left.\begin{matrix}H^2\\Fe\end{matrix}\right\}O^4 = 4H^2O.$$

Göthit



$$H^2MnO^4 = \left.\begin{matrix}H^2\\Mn\end{matrix}\right\}O^4 = 4H^2O.$$

Manganit



$$H^4CoO^5 = \left.\begin{matrix}H^4\\Co\end{matrix}\right\}O^5 = 5H^2O.$$

(Aus H^6CO^6 bei 100°.)

Selten scheint dieser Fall bei dihydrischen Basen (von zweiwerthigen Metallen) und gar nicht bei monohydrischen vorzukommen.

Auch kann man bei den Basen nicht in dem Sinne sagen, dass sie dadurch Modifikationen erleiden, weil bis jetzt der Nachweis fehlt, dass die Salze, welche mittelst ihrer erhalten werden, andere Eigenschaften besässen.

In den Vorstellungen über die Constitution der Säuren, Basen und Salze prägt sich der unterscheidende Charakter der modernen Chemie ganz besonders aus.

In älteren Zeiten, seit Lavoisier, galt der Sauerstoff für einen wesentlichen Bestandtheil einer jeden Säure, daher sein Name; später lernte man die Wasserstoffsäuren kennen (die Verbindungen von H mit Cl, Br, J, Fl), und war genöthigt, Körper von ganz gleichem Verhalten als zwei ganz verschiedene Arten von Verbindungen anzusehen. Es ist dies das Verhalten gegen Basen, die Fähigkeit aller Säuren, Salze zu bilden.

Basen nannte man die Oxyde elektropositiver Elemente (Metalle), welche, mit geringen Ausnahmen, beim Zusammentreffen mit Säuren Salze liefern. Den Vorgang dabei erklärte man in allen Fällen einfach für eine Verbindung von Säure und Basis, und nannte das Glaubersalz schwefelsaures Natron, das Kochsalz salzsaures Natron.

Als aber weitere Erfahrungen lehrten, dass die salzsauren Salze weder Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten, sondern Chlormetalle sind, trat wiederum eine Trennung unter den Salzen ein: die Sauerstoffsäuren verbanden sich direkt mit den Basen zu Sauerstoffsalzen, die Wasserstoffsäuren aber zersetzten sich mit den Basen zu Wasser und Haloidsalzen.

Keine Trennung konnte unnatürlicher sein als diese, und schon Davy und Dulong schlugen zur Erhaltung der Einheit vor, alle Säuren als Wasserstoffsäuren, alle Salze als Haloidsalze zu betrachten. Indessen gewann diese Ansicht, da sie von ihren Urhebern nicht einmal weiter verfolgt wurde, keine Anhänger, um so weniger, als man für die Sauerstoffsalze die scheinbar so einfache Ansicht nicht opfern mochte, dass ein Salz, gleichwie es aus Säure und Basis entsteht, so auch aus beiden bestehe.

Was man aber in jener Zeit Säuren nannte, waren zum

grossen Theil Körper, welche man als Hydrate, d. h. als Verbindungen der eigentlichen Säuren mit Wasser betrachtete; öfters vermochte man, beide Körper durch Erhitzen aus ihnen zu erhalten (Borsäure, Arsensäure, metallische Säuren), öfter gelang dies nicht (Schwefelsäure), öfter war die sogenannte wasserfreie Säure ein hypothetischer Begriff (Salpetersäure, Chlorsäure, Oxalsäure, die meisten organischen Säuren überhaupt). Auch die stärksten Basen, die Alkalien, waren an sich so gut wie unbekannt, und die Form, unter welcher sie, aus ihren Salzen abgeschieden, erscheinen, nahm man gleichfalls für den Hydratzustand, obwohl es nie gelang, das sogenannte Kalihydrat als eine Verbindung von Kali und Wasser nachzuweisen.

Inzwischen waren das Gesetz der Aequivalente (der einfachen und vielfachen Verbindungsverhältnisse), und das der Volume, mithin die Grundlagen gefunden, auf welchen die Entstehung der Verbindungen dem Gewichte und Raume nach erfolgt, und die Atomistik war zu Hülfe gekommen, um die Aequivalente zu erklären. Indem man in den Verbindungsgewichten das Verhältniss der Atomgewichte erblickte, wurde Aequivalent und Atomgewicht gleichbedeutend. Andererseits liess Gay-Lussac's Gesetz der einfachen Gasvolume sofort den nahen Zusammenhang erkennen, der die Verbindung nach Raumtheilen und nach Gewichtsmengen verknüpft; man sah, dass die Gasvolumgewichte von Elementen, von Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod sich genau so verhalten wie ihre Verbindungs- oder Atomgewichte, und Berzelius insbesondere vertheidigte unter den Chemikern den Satz, dass das Atg. zugleich das Gas-V. G. sei, dass in gleichen Vol. einfacher Gase gleich viele Atome enthalten seien. Indessen führte er so wenig als ein Anderer diesen Satz consequent durch, namentlich seit für das Schwefelgas ein V. G. gefunden war, dreimal so gross als das Atg. des Schwefels, und für Phosphor und Arsen eine doppelt so grosse Zahl, als man hätte erwarten dürfen. Dadurch kam es, dass man Gas-V. G. und Atg. bei Elementen für nicht nothwendig gleiche, nur proportionale Grössen erklärte.

Nach dem Vorgange L. Gmelin's betrachteten später Viele, in ähnlicher Art wie es bereits Dalton gethan hatte,

die Verbindungsgewichte oder Aequivalente durchgehends als Atomgewichte, ohne jede Rücksicht auf die V. G. der Gase. Das Wasser, aus 1 Th. H und 8 Th. O bestehend, nahm man als eine Verbindung von 1 Th. H und 1 At. O; während also die V. G. von H und O = 1 : 16, wurden die Atg. beider = 1 : 8; während 1 Vol. H = 1 At. H, wurde 1 Vol. O = 2 At. O; gleiche Vol. beider Gase enthielten demnach nicht gleich viele Atome, sondern deren Anzahl verhielt sich = 1 : 2. So waren damals die Atomgewichte der Elemente jene Zahlen, welche man als Aequivalente ermittelt hatte (S. 17), und der Werth des Aequivalents galt, wiewohl sehr mit Unrecht, für jeden Körper als feststehend, als eine faktische Grösse, die als Atomgewicht jeder anderen, jedem Bruchtheil oder Vielfachen vorzuziehen sei.

Sehr bedauerlich war die Wirkung dieser Ansichten auf den Gebrauch der Symbole und Formeln. Berzelius und alle diejenigen, welche dem Volumgesetz wenigstens theilweise Rechnung trugen, schrieben H^2O, KCl^2, N^2O^5, während dieselben Körper von den Anderen mit HO, KCl, NO^5 bezeichnet wurden. Insbesondere für den Unterricht erwuchsen aus diesem Zwiespalt die grössten Inconvenienzen.

Die herrschenden Ansichten über die Natur der wichtigsten Verbindungen nöthigten nicht selten zu den unwahrscheinlichsten Erklärungen chemischer Vorgänge. Die Zersetzung des chlorsauren Kalis in Chlorkalium und Sauerstoff bedingte die Annahme, dass hierbei Kali in Kalium und Sauerstoff zerfalle; wurde Eisen in Schwefelsäure aufgelöst, so stammte der freiwerdende Wasserstoff vom Wasser der Säure; wurde es in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so stammte er von der Säure selbst her.

Von grosser Wichtigkeit war immer die Feststellung des Atomgewichts oder Aequivalents einer Säure. Man war übereingekommen, als solches diejenige Menge einer Säure zu betrachten, welche sich mit dem bekannten Atg. oder Aeq. einer Basis zu einem neutralen Salz verbindet. Dieser einfache Weg zeigte sich indessen bald unbrauchbar für solche Säuren, unter deren löslichen Salzen sich neutrale gar nicht finden. Dahin gehört die Phosphorsäure, deren Alkalisalze $RO \cdot PO^5$, $(RO)^2 \cdot PO^5$, $(RO)^3 \cdot PO^5$ theils sauer, theils al-

kalisch sind. Graham hatte die sogenannte Theorie der mehrbasischen Säuren begründet, indem er die Unterschiede der drei Modifikationen der Phosphorsäure von der Menge Basis in ihren Salzen oder des basischen Wassers in ihren Hydraten ableitete, wodurch die Begriffe Atomgewicht und Aequivalent bei der Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure verschieden wurden. Liebig suchte zu zeigen, dass die Theorie von Dulong und Davy diese und ähnliche Erscheinungen im Gebiete der organischen Säuren zu erklären vermag, und der Begriff des basischen Wassers in Säuren und Salzen in den von Wasserstoff zu verwandeln sei, allein längere Zeit verging, ehe diese Theorie zu allgemeinerer Geltung gelangte, ehe die Begriffe Atom und Molekül eine feste Bedeutung erhielten, und das Aequivalent, von dem Atomgewicht getrennt, als eine wechselnde Grösse erkannt wurde.

Die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom war der Anfang einer Reihe ähnlicher Versuche; H. Davy's Entdeckung der Alkalimetalle auf diesem Wege war ein glänzender Beweis für die Wirksamkeit dieses Zerlegungsmittels. Die Abscheidung der Bestandtheile an den beiden Polen rief den Gegensatz elektropositiver und elektronegativer Körper und eine Theorie, die elektrochemische, hervor, welche diesen Gegensatz in jeder Verbindung erblickte, und hinsichtlich der Sauerstoffsalze gleichsam stillschweigend annahm, dass bei der Elektrolyse die Säure, der elektronegative Bestandtheil, am positiven Pol, die Basis, der elektropositive Bestandtheil, am negativen Pol frei aufträten. Das Resultat der Versuche schien der Theorie zu entsprechen, wenn man eine sekundäre Zersetzung des einen oder anderen Bestandtheils oder die gleichzeitige Zersetzung des Wassers in Anschlag brachte. Nun hatte Faraday das Gesetz der elektrolytischen Aequivalenz nachgewiesen, dem gemäss aequivalente Mengen der Körper durch gleiche Elektricitätsmengen abgeschieden werden. Diesem Gesetz entgegen fand man jedoch bald, dass ein Strom, der ein Aeq. Wasser zersetzt, das Vermögen hat, 1 Aeq. eines Salzes und 1 Aeq. Wasser zu zersetzen. Diese Erscheinung erklärt sich, ohne jenes Gesetz zu beschränken, wenn die Salze der ursprünglichen Ansicht von

Dulong und Davy gemäss aus Metall und einem elektronegativen Radikal bestehen.

Taucht man in eine über Quecksilber stehende Auflösung von schwefelsaurem Kali den positiven Pol, und in das Quecksilber den negativen, so nimmt letzteres Kalium auf, welches in der Verbindung K^2SO^4 als solches existirt, im Gegensatz zu der Gruppe SO^4. Tauchen jedoch beide Pole in die Auflösung des Salzes, so verhindert das Wasser das Auftreten des Kaliums ebensowohl wie das von SO^4. Jenes liefert HKO und H, dieses H^2SO^4 und O.

Somit ist die Elektrolyse der Salze eine gewichtige Stütze für die Constitution der Salze, welche, von Dulong und Davy angedeutet, im Sinne der neueren Chemie den Zusammenhang wieder herstellt, den die früher herrschenden Ansichten zerrissen hatten.



Berlin, Druck von Gebr. Unger (C. Unger), Königl. Hofbuchdrucker.




QD151
R3
237456

